Tome 20 N° 11 Novembre 1959

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

MESURES RÉCENTES DE CONSTANTES OPTIQUES DANS L'INFRAROUGE

Par Mme J. VINCENT-GEISSE et M. J. LECOMTE,
Laboratoire de Recherches Physiques, Sorbonne.

Résumé. — Exposé sur les mesures d'indices de réfraction et d'absorption effectuées récemment au laboratoire d'infrarouge de la Sorbonne entre 1 et 30 μ, sur des corps variés.

Dans les zones de transparence, la détermination de l'indice de réfraction se réalise par les procédés classiques du prisme au minimum de déviation et de la réflexion totale. Pour les liquides et dans les zones d'absorption faible, on recourt, avec quelques perfectionnements, à la méthode interférentielle.

Dans les cas d'absorption forte, on a mis au point un procédé nouveau par réflexion, pour la détermination des constantes optiques.

Le principe de chaque méthode est exposé brièvement avec quelques-uns de ses résultats.

Enfin, on rappelle la technique des filtres de Christiansen et on montre son utilité dans quelques cas particuliers.

Abstract. — Measurements are given of refraction and absorption indexes of different substances, between 1 and 30 μ, recently realized at the Sorbonne Infrared Laboratory.

In regions of transparency, the refractive index has been determined by the classical methods of a minimum deviation prism and of total reflexion. For liquids, and in regions of weak absorption, the method of interference spectra has been used with some improvements.

In cases of strong absorption, the optical constants have been determined by a new reflexion method.

The principle of each method is briefly described with some of its results.

Finally, the technique of Christiansen filters is recalled and its usefulness in some particular cases is pointed out.

L'extension des mesures d'indices de réfraction au domaine infrarouge remonte, en gros, à une centaine d'années et l'un d'entre nous [1] a publié, il y a quelque temps, une mise au point des techniques utilisées.

On s'est d'abord attaché tout naturellement, en vue de l'utilisation sous forme de prismes ou de lamelles, à l'étude des substances transparentes dans un domaine étendu de longueurs d'ondes ; ce choix est assez restrictif, puisque la plupart des corps possèdent de nombreuses bandes d'absorption. L'étude d'une même substance, entre le visible et 25 μ par exemple, représente, en général, des mesures dans des zones, tantôt de transparence complète, tantôt de plus ou moins grande absorption, et par conséquent, nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes. L'état physique de la substance joue, lui aussi, un rôle important.

Nous avons repris, ces dernières années, l'étude de ce problème ainsi généralisé et nous exposerons, dans ce qui suit, les procédés utilisés, dont certains représentent des perfectionnements sur des techniques déjà connues, dont d'autres sont nouveaux, ainsi que les résultats obtenus, en collaboration avec divers travailleurs de notre équipe, M. Gans, Mlle Jeramec, M. Nguyen Tan, Mlle Queyrel, M. et Mme Vagner.

Généralités. — Il s'avère commode de classer les différentes méthodes utilisées, suivant le critère de plus ou moins grande absorption de la substance étudiée. Donnons tout d'abord quelques définitions :

Le facteur de transmission d'une lame d'épaisseur d s'écrit $T = e^{-kd}$, en négligeant la réflexion sur les deux faces ; k est le coefficient d'absorption. Dans le cas le plus général, l'indice de réfraction complexe d'un corps s'écrit : $N = n - j\varkappa$, n étant l'indice de réfraction et $\varkappa$ l'indice d'absorption. Entre k et $\varkappa$ on a la relation : $k = 4\pi\varkappa/\lambda$.

Dans ces conditions, l'épaisseur d, telle que le facteur de transmission soit égal, par exemple,

à 1/2, est donnée sensiblement par l'expression :

$$d\ 1/2/\lambda \sim 0{,}05/\varkappa.$$

Autrement dit, l'intensité se trouve divisée par 2 environ :

— après traversée d'une épaisseur égale à 5 λ si $\varkappa = 0{,}01$;

— après traversée d'une épaisseur égale à λ/2 si $\varkappa = 0{,}1$ et ainsi de suite. Cette épaisseur dépend de λ et, à coefficient ϰ constant, plus λ est grand, et moins le corps se montre absorbant.

Maintenant qu'entend-on par corps transparent ou absorbant ?

Dans le langage courant, tout d'abord, un corps est dit parfaitement transparent s'il ne produit pas d'absorption sensible sur une épaisseur de quelques centimètres par exemple. Ainsi, l'utilisation de la méthode du prisme au minimum de déviation, dans les conditions habituelles, demande que ϰ soit inférieur à 10^{-5}. En notant le caractère subjectif d'une telle classification on a approximativement, et pour une longueur d'onde moyenne de 10 μ :

$\varkappa < 10^{-6}$	Très grande transparence
$10^{-6} < \varkappa < 10^{-4}$	Absorption faible
$10^{-4} < \varkappa < 10^{-2}$	Absorption moyenne
$10^{-2} < \varkappa < 10^{-1}$	Absorption forte
$\varkappa > 10^{-1}$	Absorption très forte

Rappelons que ϰ atteint quelques unités au milieu des bandes fortes de certaines substances cristallines et que, pour un métal parfaitement conducteur, ϰ tend vers l'infini.

Dans le langage des théories physiques, au contraire, un corps sera considéré comme transparent, tant que l'on pourra négliger, dans les calculs, la partie imaginaire de l'indice complexe N. Là encore, ces considérations dépendent de la précision demandée, et ce que nous disons ici n'est vrai que dans le cadre des mesures actuelles. Dans cet ordre d'idées, les méthodes interférentielles, comme celles de réflexion totale, seraient acceptables sans correction, jusqu'à $\varkappa = 0{,}05$ environ ; pour ϰ égal ou inférieur à cette valeur, seule l'énergie disponible, après absorption, limitera le domaine examiné. Dans les méthodes interférentielles, on peut diminuer l'épaisseur presque autant qu'on veut ; dans les études en réflexion totale, au contraire, on doit garder une épaisseur suffisante pour ne pas être gêné par les ondes évanescentes et par les phénomènes d'interférences ; cette dernière méthode s'adressera donc, malgré tout, à des corps relativement transparents.

Enfin, quand la substance devient très absorbante, une partie importante du flux incident se retrouve souvent dans le faisceau réfléchi, et les méthodes par réflexion se montrent commodes ; dans ce dernier cas d'ailleurs, la détermination de ϰ est inséparable de celle de n, et notre procédé de mesure nous donnera les deux constantes optiques.

Nous allons maintenant passer en revue chacune des méthodes utilisées : celle du prisme au minimum de déviation et celle de la réflexion totale seront classées ensemble, les appareillages correspondants étant à peu près les mêmes ; la première a été employée par nous, pour des solides, dans les zones de transparence, la deuxième pour des liquides (ou éventuellement des solides), dans les zones de transparence ou de faible absorption du visible et de l'infrarouge proche. La méthode interférentielle s'adresse principalement à des liquides possédant, entre 2 et 30 μ, des bandes d'absorption faibles et un petit nombre de bandes fortes. Les études par réflexion ont été réservées à la détermination de n et ϰ à l'intérieur de bandes d'absorption très fortes. Enfin, nous parlerons, en dernier lieu, de la méthode des filtres de Christiansen, que nous n'avons jamais utilisée d'une manière systématique dans la détermination des indices de réfraction ; elle se présente plutôt comme une méthode d'appoint, en permettant, dans des cas particuliers quelquefois délicats, de vérifier une valeur déterminée par l'un ou l'autre des procédés précédents.

Méthodes par réfraction. — Elles sont bien connues et couramment utilisées ; mais, notre but, dans la construction d'un nouvel appareillage, avait été le suivant : réaliser un réfractomètre pouvant se monter sur un spectrographe infrarouge, Perkin-Elmer à simple faisceau, sans en gêner l'utilisation normale, c'est-à-dire l'étude des spectres d'absorption. Dans l'une ou l'autre de ces méthodes par réfraction, il est nécessaire de disposer d'un faisceau parallèle de lumière monochromatique ; nous avons donc construit un appareillage remplissant ces conditions et qui sera décrit ultérieurement. Le système comporte principalement un goniomètre, placé entre la fente de sortie et le récepteur du spectrographe ; sur la plate-forme de ce goniomètre, peuvent se monter, au choix, soit un prisme, taillé dans la substance à étudier, pour la méthode du minimum de déviation, soit un ensemble de deux prismes pour une méthode de réflexion totale.

1. Méthode du prisme au minimum de déviation. — Nous l'avons appliquée, entre 1 et 3 μ, à quelques verres de la Maison Parra-Mantois ; la figure 1 représente la courbe relative au verre $D2828$ ($n_D = 1{,}728$) ; la précision obtenue sur l'indice est de 2 à 3.10^{-4}.

On observe un maximum de courbure vers 1 μ et une partie sensiblement rectiligne ensuite, en accord avec les courbes de dispersion de verres déjà étudiés précédemment. Conformément à des conclusions antérieures on ne peut donc pas extrapoler des déterminations, même très précises, obtenues dans le visible.

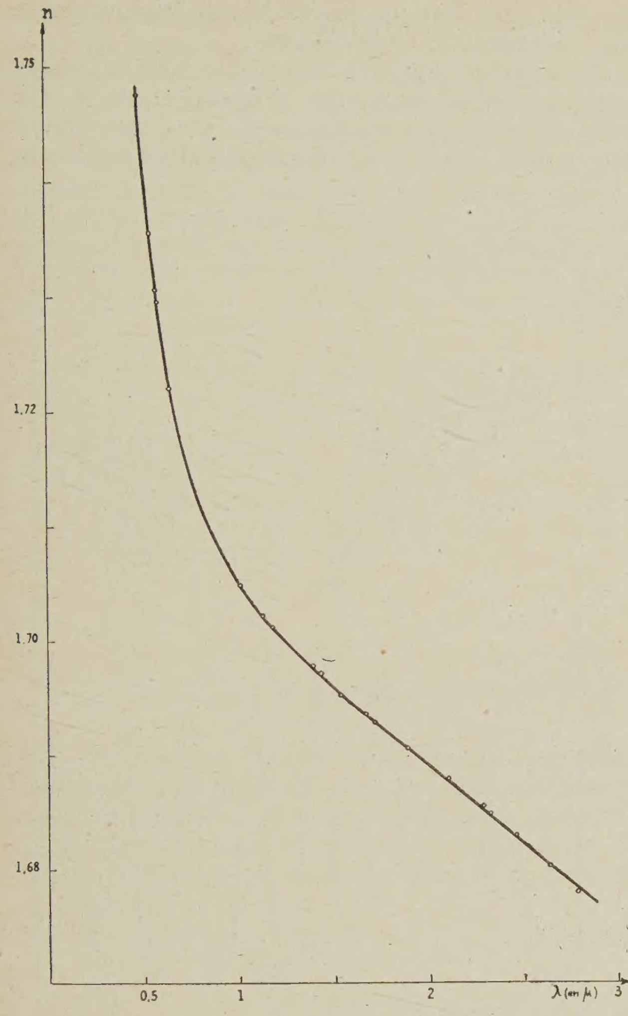


Fig. 1. — Courbe de dispersion du verre Parra Mantois $D2828$.

2. Méthode de l'angle limite. — Le principe de cette méthode a déjà été décrit dans des publications antérieures [2, 3]. Elle permet de mesurer l'indice de liquides.

On place sur la plate-forme du goniomètre, l'ensemble de deux prismes rectangles identiques, accolés par leur face hypoténuse, avec un liquide d'indice n entre les deux (*fig.* 2). Les prismes sont taillés dans une substance d'indice n' assez élevé ; les mesures présentes ont été réalisées avec le flint extra dense $D2828$. Tant qu'il y a transmission, le faisceau traverse l'ensemble sans déviation ; on fait alors tourner la plate-forme jusqu'à obtenir la réflexion totale sur la surface verre/liquide. Pour cette valeur de l'angle γ, on a (*fig.* 2) : $\sin \gamma = n/n'$.

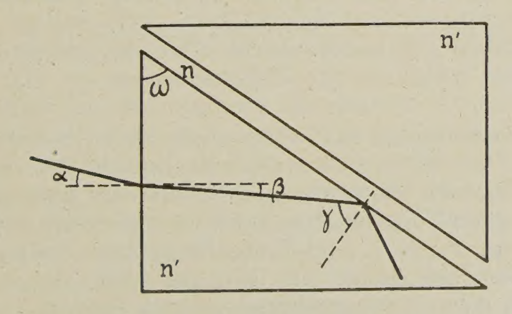


Fig. 2. — Méthode de l'angle limite.

On écrit, de plus, les relations suivantes :

$$\sin \alpha = n' \sin \beta \quad \text{et} \quad \gamma = \beta + \omega$$

(Les angles α et β sont orientés, positifs, dans le cas de la figure)

n' a été déterminé, en fonction de la longueur d'onde, par la méthode 1.

On mesure ω et α ; on en déduit γ, puis n ; la précision obtenue est voisine de 10^{-3}. L'angle ω est choisi de telle sorte que l'on ait $\alpha = \beta = 0$ pour un indice n moyen ; ici nous avions $\omega = 55°$ pour $n_D = 1{,}728$.

Le repérage de l'angle α, correspondant à la réflexion totale, se fait en traçant la courbe de l'intensité transmise en fonction de α. Pour des corps transparents ou faiblement absorbants, la réflexion totale correspond au point d'inflexion de cette courbe ; pour des corps très absorbants, au contraire, le point d'inflexion disparaît, et la méthode ne s'applique plus.

Nous avons déterminé, par ce procédé, l'indice du dichloro 1-2 éthane, entre le visible et 1,5 μ, et raccordé ces mesures à celles effectuées par la méthode interférentielle entre 1,5 et 15 μ ; la figure 3 en montre les résultats : les trois derniers points expérimentaux sont fournis par les spectres d'interférences (voir *fig.* 5) et correspondent à la limite d'utilisation de la méthode qui donne au mieux une précision de 10^{-2} sur l'indice de réfraction, comme nous le verrons plus loin ; dans ces conditions, l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

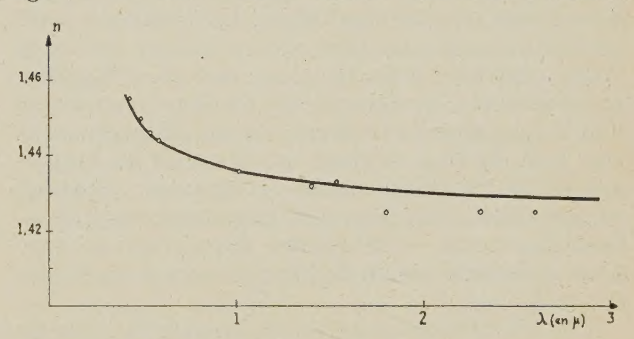


Fig. 3. — Courbe de dispersion du dichloro 1-2 éthane.

Nous avons l'intention de poursuivre ces mesures plus avant dans l'infrarouge, en utilisant des prismes en pentaséléniure d'arsenic, transparent de 1 à 18 μ et d'indice voisin de 2,5 dans toute cette région.

Partout où elles se montrent applicables, c'est-à-dire dans les zones de transparence des substances solides ou liquides, nous avons intérêt à utiliser ces méthodes par réfraction, car elles conduisent aux résultats les plus précis.

Méthode interférentielle. — La méthode interférentielle se montre très précieuse dans le spectre infrarouge parce qu'elle permet d'opérer sur des épaisseurs faibles (de l'ordre de quelques dizaines ou quelques centaines de μ), et par suite d'obtenir les indices de réfraction dans des régions d'assez forte absorption. Il en existait cependant jusqu'ici peu d'applications dans notre domaine, par suite de la difficulté pour mesurer, d'une manière précise, les faibles épaisseurs e de la couche interférométrique d'indice de réfraction n, et l'ordre d'interférence K dans la relation classique qui donne la position des franges pour les longueurs d'onde λ.

$$2ne = K\lambda. \qquad (1)$$

Nous nous sommes occupés de liquides et nous avons introduit, relativement aux techniques généralement utilisées, les modifications suivantes : emploi d'un spectromètre à double faisceau, revêtement des lames de l'interféromètre avec du pentaséléniure d'arsenic, constitution de l'interféromètre au moyen d'une cuve à épaisseur variable. Le premier point permet de poursuivre les mesures dans l'intérieur des bandes faibles ou moyennes, en plaçant, sur le faisceau de comparaison, une cuve remplie du même liquide que l'interféromètre et d'épaisseur sensiblement égale. Le deuxième point conduit à des franges bien contrastées, en raison de l'indice élevé du pentaséléniure, et évite d'apporter une correction de changement de phase, comme on doit le faire avec les revêtements métalliques usuels. (Au delà de 15 μ environ des lamelles de bromoiodure de thallium sans revêtement, donnent entière satisfaction.) La cuve à épaisseur variable — troisième point — se montre d'un grand secours pour la détermination de l'épaisseur e et de l'ordre d'interférence K.

Une discussion, à partir de la formule (1), montre qu'avant et après une région de dispersion anomale, on observe un resserrement des franges, comme dans la figure 4. De plus, nous devons souligner qu'il n'est pas possible de suivre par continuité, à travers tout le spectre, la variation de l'ordre d'interférences K, car il éprouve un saut lorsque l'on passe à travers une région de dispersion anomale. Avec le tétrachlorure de carbone (*fig.* 4), K décroît de 30 à 20 avant la bande, et, après la bande, décroît en repartant de 28. On peut montrer que, dans l'intérieur d'une forte bande d'absorption, on prévoit un arrêt des franges et un renversement dans le numérotage.

La détermination de e s'effectue par la méthode classique, qui consiste à compter, pour l'interféromètre sans liquide, le nombre de franges entre deux longueurs d'onde connues.

Nous avons apporté une contribution importante au calcul de l'ordre d'interférences K qui restait, jusqu'ici, assez aléatoire dans l'infrarouge, région dans laquelle, comme nous venons de le dire,

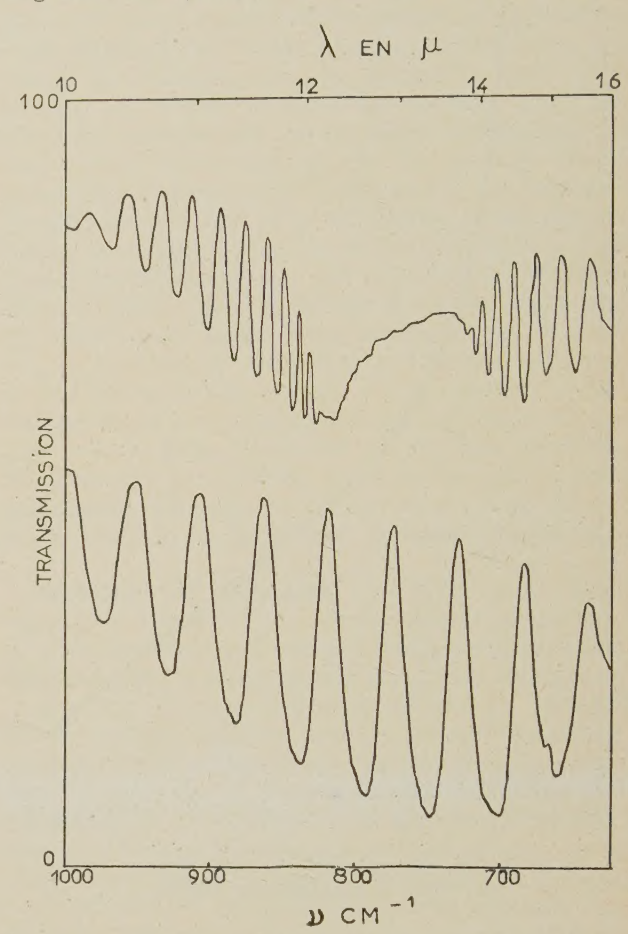


Fig. 4. — Spectres cannelés d'une lame d'épaisseur 109 μ.
Courbe inférieure : lame d'air.
Courbe supérieure : lame de CCl_4.

on ne peut pas suivre par continuité sa détermination à partir du visible. Notre méthode s'effectue en deux temps : on commence par déterminer, pour une longueur d'onde donnée λ_0 correspondant à un maximum, et une épaisseur e_1, une valeur K_l, approchée par excès. A cet effet, on utilise une formule obtenue par différentiation de (1), en comptant le nombre de franges ΔK qui défilent à la position λ_0 pour une variation Δe de l'épaisseur, avec l'interféromètre rempli de liquide. On enregistre ensuite les courbes d'interférences, non seulement pour l'épaisseur e_1, mais pour d'autres épaisseurs e_2, e_3, e_4 ... (et l'interféromètre rempli de liquide). On dresse un tableau, dans lequel on porte, d'une part quelques valeurs *entières* de K, immédiatement inférieures à K_l et, d'autre part, les

valeurs *fractionnaires* K_2, K_3 ... que l'on calcule avec les rapports e_2/e_1, e_3/e_1 ... et la même longueur d'onde λ_0. Les courbes expérimentales fournissent, de leur côté, les valeurs fractionnaires de K_2, K_3 ... pour chaque épaisseur e_2, e_3 ... Il suffit, avec chacun des nombres choisis pour K_1, de voir la série des valeurs expérimentales de K_2, K_3 ... qui s'accorde le mieux avec l'expérience. La vérification s'effectue en choisissant des longueurs d'onde différentes de λ_0, et en recommençant l'opération.

Dans une note [4], nous attirons l'attention sur une légère correction à apporter au pointage des maxima d'interférences, par suite des réflexions multiples possibles, dues à l'existence des couches de pentaséléniure d'arsenic sur les lamelles de l'interféromètre.

Des résultats ont été publiés antérieurement [5],

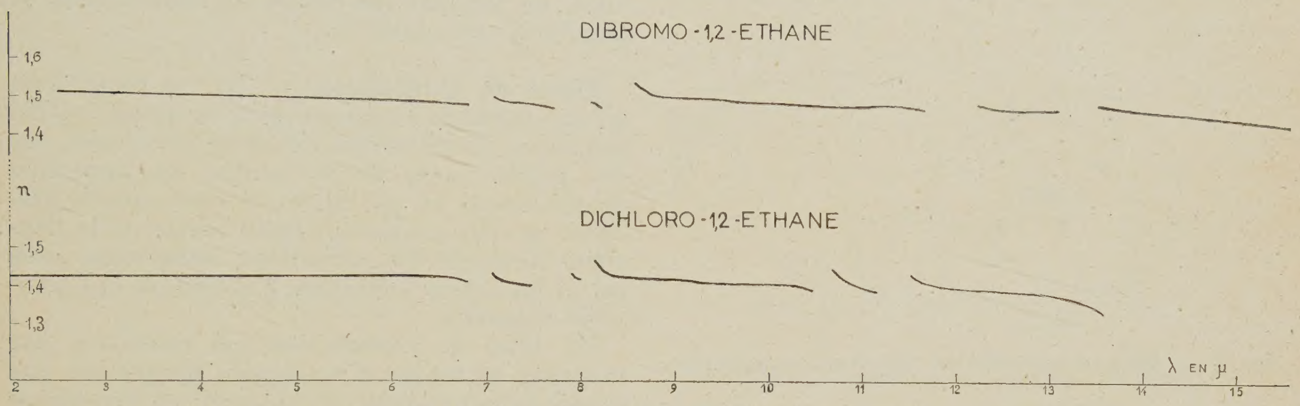


FIG. 5. — Courbes de dispersion du dichloro 1-2 éthane et du dibromo 1-2 éthane.

[6], [7]. Nous en extrayons les figures 5 et 6 qui montrent l'application de la méthode interférentielle entre le visible et 30 μ environ. Elle présente des avantages certains de rapidité et de commodité particulière dans l'infrarouge, mais on

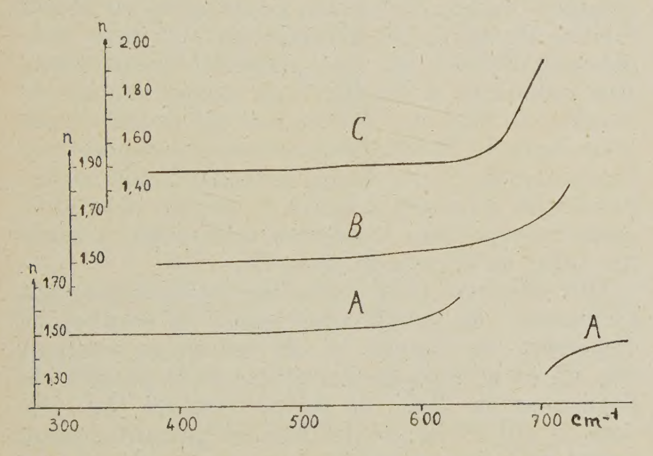


FIG. 6. — Courbes de dispersion : A) Benzène, B) Tétrachlorure de carbone ; C) Chloroforme.

n'arrive jamais à une précision supérieure à une unité de la deuxième décimale, en raison principalement de l'erreur commise sur l'épaisseur e. On devra donc, dans le proche infrarouge, par exemple, recourir à d'autres techniques, si l'on désire une assez grande exactitude. Mais la méthode interférentielle permet l'exécution rapide de mesures en série, et nous comptons beaucoup sur elle pour obtenir les indices de réfraction des corps organiques liquides, qui manquent presque totalement jusqu'ici.

Méthode par réflexion. — Nous abordons maintenant le cas des substances très absorbantes. Aucun des procédés, exposés précédemment, ne se montre plus applicable, et il nous faut faire appel aux méthodes par réflexion. Dans le cas des solides, nous avons mis au point un moyen de déterminer les indices de réfraction et d'absorption, n et $\varkappa$, fondé sur la mesure du facteur de réflexion, sous incidence normale, d'une face plane du solide, puis de la même face recouverte, par évaporation dans le vide, d'une couche mince d'un corps transparent d'indice connu, le pentaséléniure d'arsenic (ou le germanium), par exemple. Le principe de la méthode a été exposé par ailleurs [8], [9].

Les mesures du facteur de réflexion sont simples, puisqu'elles s'effectuent toutes sous incidence normale ; la détermination de n et $\varkappa$ se fait ensuite presque entièrement par construction graphique.

Soit $N_2 = n_2 - j\varkappa_2$ l'indice de réfraction complexe d'un solide absorbant, n_1, l'indice du diélectrique transparent déposé en une couche mince d'épaisseur d_1, $n_0 = 1$ l'indice de l'air.

Posons :

$$\rho_1 = (n_1 - 1)/(n_1 + 1), \qquad \rho_2 e^{j\varphi_2} = (n_1 - N_2)/(n_1 + N_2)$$

et

$$2p = 4\pi \, n_1 \, d_1/\lambda.$$

Dans toutes nos mesures ρ_1 était une constante.

Soit, dans le plan complexe, xOy (*fig.* 7), les points A et A′, situés sur Ox et d'abscisses respectives $1/\rho_1$ et ρ_1 et les points P et P′, déduits de A et A′, par une rotation autour de 0 d'un angle $2p$. Le point M, d'image $\rho_2 e^{j\varphi_2}$, est tel que : $MP'/MP = \rho_1 \sqrt{R}$ et $MA'/MA = \rho_1 \sqrt{R_0}$, R et R_0 étant les facteurs de réflexion mesurés, respectivement, avec et sans couche mince. M se trouve donc en un point de rencontre des deux cercles, lieux des points qui partagent PP′ et AA′ dans des rapports donnés ; on l'obtient facilement et l'ambiguïté, due au fait qu'il y a deux points de rencontre, se lève en général sans difficulté. Si la construction graphique a été effectuée sur un papier millimétré en coordonnées polaires, on lit directement les valeurs de ρ_2 et φ_2 et on en déduit n_2 et $\varkappa_2$ d'après la relation :

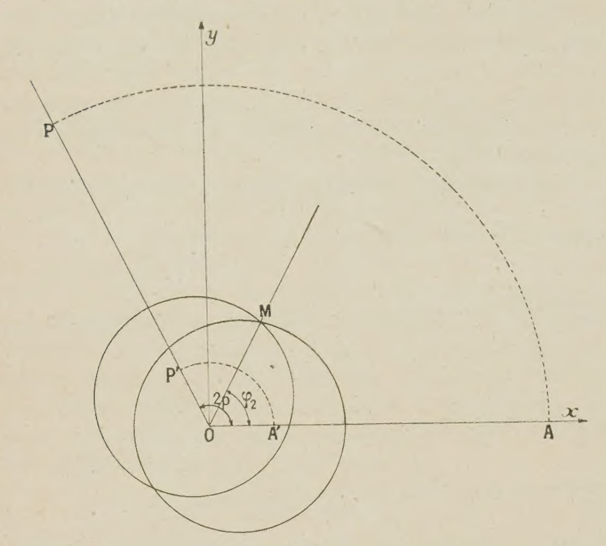


Fig. 7. — Méthode par réflexion. Construction graphique.

$$\frac{N_2}{n_1} = \frac{1 - \rho_2 e^{j\varphi_2}}{1 + \rho_2 e^{j\varphi_2}}.$$

La méthode a été appliquée à quelques solides, dans leurs zones d'absorption forte, et nous donnons ici les résultats relatifs au verre D2828, étudié déjà par ailleurs dans sa zone de transparence. La figure 8 montre les courbes de n et $\varkappa$ en fonction du nombre d'ondes ν. La bande d'absorption la plus forte se situe à 1 000 cm^{-1}, et correspond à une valeur maximum de $\varkappa_2$ égale à 1,6. Nous remarquons que la courbe des indices coupe la droite $n = 1$ en quatre points ; comme nous le verrons plus loin, nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi, en formant des filtres de Christiansen de poudre de verre dans l'air.

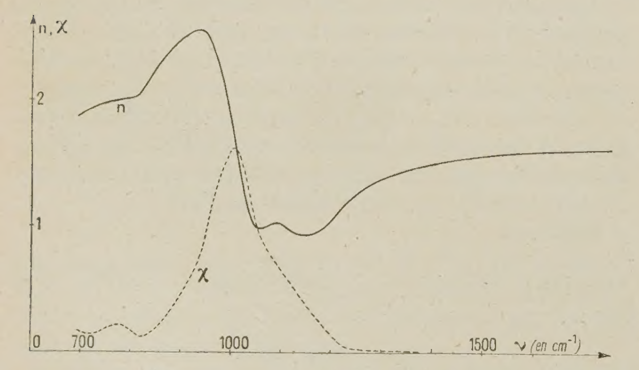


Fig. 8. — Constantes optiques du verre Parra Mantois D2828.

Filtres de Christiansen. — Ils ne constituent qu'une méthode accessoire pour la détermination des indices de réfraction, car ils ne fournissent que des points isolés de la courbe de dispersion (généralement un par filtre), et parce que la précision ne dépasse pas quelques unités de la deuxième décimale. Ils permettent, néanmoins, seuls parmi les autres méthodes, l'utilisation des composés en poudre.

Un filtre de Christiansen est constitué, par exemple, au moyen d'un liquide placé dans une cuve à faces parallèles et contenant en suspension une poudre en grains assez fins. Lorsque les indices de réfraction du liquide et du solide deviennent égaux, on observe une bande de transmission, plus ou moins large avec un maximum qui atteint parfois 80 % et plus, pour une longueur d'onde privilégiée λ_0, alors que, dans le reste du spectre, la transmission reste généralement très faible. Connaissant l'indice du liquide, pour λ_0, on en déduit l'indice du solide ou inversement. On peut simplement déposer, sur une plaquette transparente aux radiations à étudier, une mince couche de poudre : le filtre de Christiansen est constitué par cette dernière, et le liquide se trouve remplacé par l'air ambiant. Le maximum de transmission correspond alors à un indice égal à 1, cas qui se produit assez souvent dans le spectre infrarouge, à cause des zones de dispersion anomale.

Mlle Jéramec [10] a étudié systématiquement l'influence : de l'angle sous lequel les courbes de dispersion du liquide et du solide se coupent (*fig.* 9), de la grosseur des grains de la poudre, de l'épaisseur du filtre, de la température (*fig.* 10), dans le but d'obtenir des bandes passantes aussi bien définies que possible.

Nous nous sommes souvent servis des filtres de Christiansen pour contrôler les résultats obtenus au moyen d'autres méthodes, par exemple pour justifier le choix de l'ordre d'interférences. On obtient des indices à l'intérieur des bandes d'absorption, où il n'existe pas de franges et où les méthodes du prisme, de la réflexion totale, se montrent inapplicables. Dans la figure 8, qui représente la dispersion d'un verre d'optique, la présence des deux minimums dans la région de 8 à 10 μ se montrait douteuse : elle a cependant pu s'établir d'une

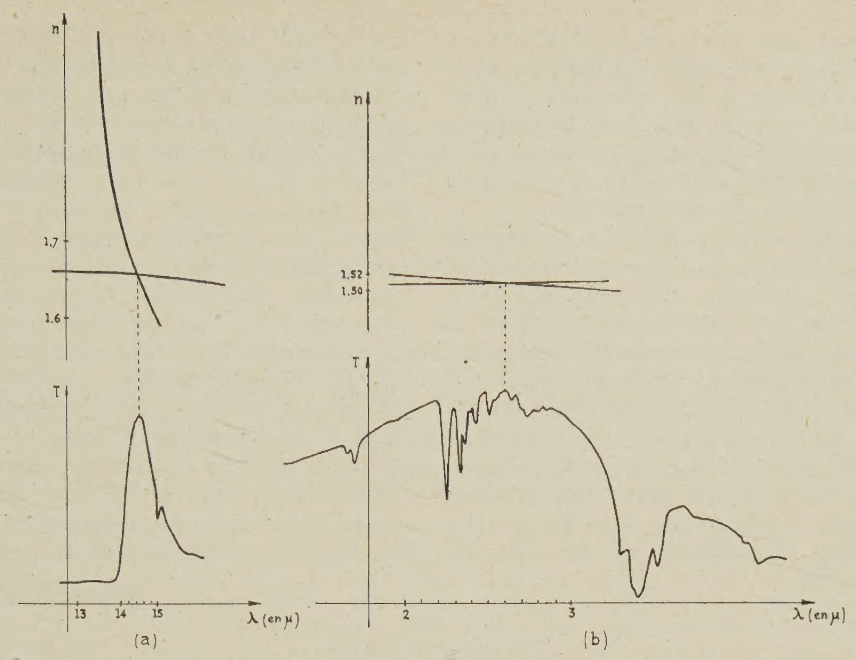


FIG. 9. — Influence de l'angle des courbes de dispersion sur la largeur de bande passante du filtre.
En haut : courbes de dispersion.
En bas : transmission du filtre correspondant.
a) Tétrachlorure de carbone. Bromure de césium.
b) Quartz. Dibromo 1-2 éthane.

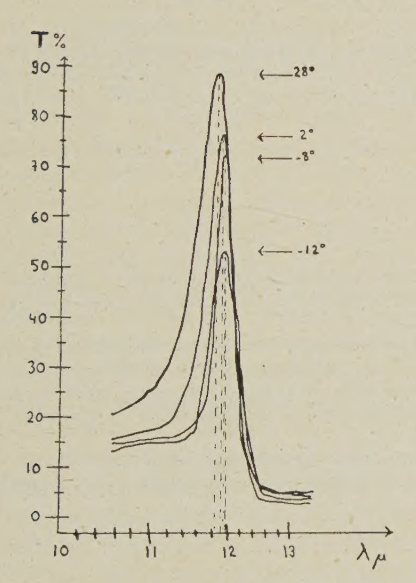


FIG. 10. — Influence de la température sur le filtre F_2Ca-CCl_4.

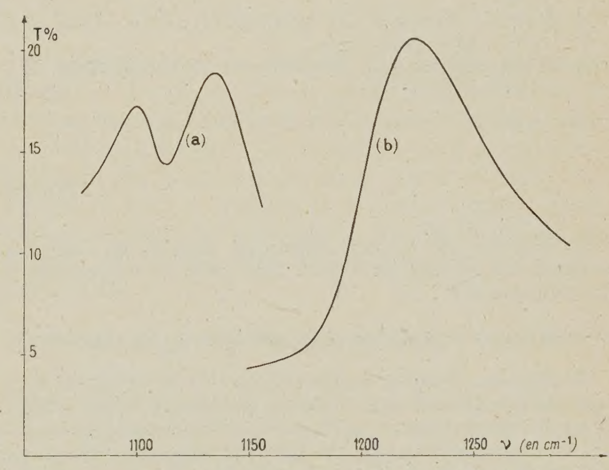


FIG. 11. — Filtre de poudre de verre *D*2828 dans l'air.
a) Épaisseur très faible.
b) Épaisseur moyenne.

manière définitive avec des filtres de Christiansen dans l'air, qui ont conduit à trois longueurs d'onde, pour lesquelles l'indice de réfraction devenait égal à 1 (*fig.* 11). Un quatrième point n'a jamais pu être obtenu, même avec des couches extrêmement minces, ce qui d'ailleurs n'a rien d'étonnant, car il correspondrait à une absorption considérable de la poudre de verre.

Conclusion. — Grâce à la collaboration de divers chercheurs de l'équipe de l'infrarouge, nous avons mis au point et utilisé un certain nombre de méthodes pour la détermination des constantes optiques dans la partie infrarouge du spectre. On choisira l'une ou l'autre, suivant l'absorption de la substance à étudier, comme nous le disions en commençant.

La précision, que l'on atteint généralement, reste beaucoup plus faible que dans le visible et l'ultra-

violet. Elle pourrait probablement se trouver augmentée par une amélioration des techniques utilisées. Mais, pour arriver à des résultats expérimentaux, ils a fallu vaincre, dans tous les cas, un certain nombre de difficultés, et les nombres obtenus permettent néanmoins d'obtenir une idée assez nette de l'allure de la courbe de dispersion.

Sans nous étendre sur la question, nous rappellerons que la connaissance de l'absorption, qui est généralement fort répandue, ne suffit pas pour fixer les propriétés optiques d'une substance : l'absorption et la dispersion se trouvent étroitement liées dans diverses théories. Celles-ci également font intervenir les « longueurs d'ondes propres » des substances, qu'il est fort intéressant de connaître. La vérification de ces théories ne peut, naturellement, s'effectuer que si l'on prend des données numériques : celles-ci manquent dans la plupart des cas. Nous nous efforcerons, par la suite, de combler cette lacune.

Il paraît important de poursuivre la détermination des indices de réfraction vers des longueurs d'onde aussi grandes que possible (certaines méthodes, par exemple, celle qui utilise les interférences, voient même leur précision augmenter au fur et à mesure que l'on s'éloigne du visible). On peut ainsi comparer l'indice de réfraction, obtenu pour la plus grande longueur d'onde atteinte, avec la racine carrée de la constante diélectrique : si ces quantités deviennent égales, on ne peut plus rechercher de zones de dispersion anomale au delà de cette limite (il en est ainsi pour le tétrachlorure de carbone et le benzène, en dessous de 400 cm^{-1} environ). Par contre, pour le chloroforme, alors que l'indice de réfraction se tient vers 400 cm^{-1} aux environs de 1,5, la racine carrée de la constante diélectrique conduit à 2,28 ; ce qui indique, dans la région des plus basses fréquences, l'existence d'une ou plusieurs zones de dispersion anomale.

Manuscrit reçu le 13 juin 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Lecomte (J.), *Revue d'Optique*, 1955, **34**, 150-163 ; *Nuovo Cimento*, supplément t. 2, série 10, 1955, 579-600.
[2] Vincent-Geisse (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 650-651.
[3] Vincent-Geisse (J.), *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 175-176.
[4] Vincent-Geisse (J.) et Lecomte (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2152-2155.
[5] Vincent-Geisse (J.) et Lecomte (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 577-580.
[6] Vincent-Geisse (J.) et Lecomte (J.), *Revue d'Optique*, 1958, **37**, 295-305.
[7] Vincent-Geisse (J.), Queyrel (M.) et Lecomte (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 1841-1843.
[8] Vincent-Geisse (J.), Queyrel (M.) et Lecomte (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 1330-1332.
[9] Vincent-Geisse (J.) et Lecomte (J.), VIIe Congrès International de Spectroscopie, Liège, 1958.
[10] Jeramec (A.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1958 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 1846-1848.

INFORMATION

La Société de Chimie Physique tiendra sa réunion annuelle du 31 mai au 3 juin 1960. Elle sera consacrée à un colloque sur :

« La structure du graphite et la cinétique de ses réactions ».

Le sujet sera traité en quatre parties : 1° Structure et texture du graphite et des carbones pré-graphitiques. Réactions de « graphitation » et réactions d'endommagement. — 2° Structure électronique du carbone sous ses différentes formes graphitiques et pré-graphitiques. — 3° Cinétique réactionnelle des différentes formes de carbone. — 4° Composés inter-lamellaires en relation avec les trois parties précédentes.

Chaque partie comportera un exposé général et des mémoires originaux. Les pré-tirages des exposés et des mémoires seront distribués d'avance aux participants. Les travaux de la Réunion seront publiés dans le *Journal de Chimie Physique.*

Pour tous renseignements, s'adresser au : Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, 10, rue Vauquelin, Paris, V^e.

EFFET DES IMPURETÉS SUR LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE DANS LES MÉTAUX (II)

Par E. DANIEL,

Physique des Solides, Paris.

Résumé. — Dans cet article, on applique aux atomes dissous eux-mêmes la théorie développée précédemment. On étudie d'abord l'effet d'écran sur le déplacement de Knight du soluté dans un alliage. On montre ensuite que l'effet d'écran des électrons de conductibilité explique l'uniformité approximative des temps de vie du positon dans les métaux sans qu'un positronium se forme. L'importance de l'effet d'écran dans les corrélations angulaires des photons est soulignée. Un calcul analogue est effectué de ce qu'on peut appeler le déplacement de Knight d'un méson μ dans un métal. Enfin on étudie l'importance de l'effet d'écran sur les spectres X mous des métaux.

Abstract. — In this paper, we apply to the dissolved atoms themselves the theory developed previously. The effect of the screening on the Knight shift of the solute atom in an alloy is first studied. Then, it is shown that the screening by the conduction electrons accounts for the approximate uniformity of the positron lifetime in a metal, without formation of a positronium. The importance of the screening effect in photon angular correlations is emphasized. A similar computation is carried out of what may be called the Knight shift of a μ meson in a metal. Finally, the importance of the screening effect on the soft X-ray spectra of metals is investigated.

TROISIÈME PARTIE

EFFETS DE L'ÉCRAN SUR LE CENTRE PERTURBATEUR

1. **Introduction.** — Les phénomènes que nous étudions dans cette dernière partie se caractérisent par la présence dans un métal d'une impureté ponctuelle chargée : positon, muon positif ou négatif, trou dans une couche électronique profonde avant ou après une transition X. Nous allons examiner quelques conséquences de la polarisation des électrons par le centre perturbateur *sur ce centre lui-même.* Nous commençons par étudier l'influence de la polarisation des électrons du niveau de Fermi d'un alliage infiniment dilué sur le déplacement de Knight du soluté. Nous montrons ensuite comment la polarisation des électrons de conductibilité par le champ coulombien d'un positon permet de rendre compte des résultats expérimentaux, tant en ce qui concerne le temps de vie du positon dans un métal que les corrélations angulaires des rayons produits dans l'annihilation. En ce qui concerne le muon positif, nous calculons la densité électronique au centre de l'écran dont il s'entoure une fois ralenti, ce qui permet d'évaluer le champ local qu'il subit quand on observe sa désintégration dans un métal en présence d'un champ magnétique. Le muon négatif peut servir à explorer les noyaux lourds ; le fait qu'il diminue d'une unité la charge du noyau qu'il pénètre nécessite aussi une correction de champ magnétique local ; nous montrons comment celle-ci se ramène au déplacement de Knight d'une impureté dissoute. Enfin, nous examinons sommairement l'effet de la polarisation des électrons de conductibilité par le trou positif sur les transitions X dans les métaux.

2. **Déplacement de Knight du soluté dans un alliage.** — Le déplacement de Knight du métal B dissous dans le métal A n'est pas le même que celui du métal B pur [5]. Nous allons d'abord considérer le problème du déplacement de Knight des atomes B dissous dans A à dilution infinie ; nous étudierons ensuite la variation du déplacement de Knight de B en fonction de la concentration c supposée faible ($c \ll 1$).

A) Déplacement de Knight d'une impureté. — Le déplacement de Knight du soluté infiniment dilué n'est évidemment pas mesurable. Les concentrations les plus faibles auxquelles des observations ont pu être faites sont de l'ordre de 5 à 10 %, ce qui laisse une incertitude notable sur le déplacement de Knight d'un atome dissous unique.

Knight [5] remarque qu'on obtient un bon accord avec plusieurs résultats expérimentaux en supposant que, dans l'alliage :

1) la susceptibilité paramagnétique électronique χ à employer dans la formule (31) pour l'atome dissous est celle de la matrice pure ;

2) la modification de caractère s de la fonction d'onde d'un électron au niveau de Fermi par rapport à celle d'un électron de valence de l'atome libre est la même pour l'atome dissous que pour la matrice, c'est-à-dire que dans l'alliage AB le déplacement de Knight K_B de l'atome dissous est égal à

celui de la matrice multiplié par le rapport des probabilités de présence des électrons de valence aux noyaux des atomes libres :

$$K_B = K_A \frac{|\Phi_B(0)|^2}{|\Phi_A(0)|^2}$$

Φ_A et Φ_B étant les fonctions d'onde atomiques.

La première hypothèse semble assez justifiée : χ est proportionnelle à la densité des états au niveau de Fermi, qui se confond, aux dilutions infinies, avec celle de la matrice pure. Les corrélations ont certainement sur χ une influence importante ; celle-ci est différente dans la matrice et dans l'atome dissous [32], mais on n'en possède pas d'évaluation précise. Comme le facteur correctif doit être petit, nous le négligeons.

La discussion qui suit concerne la deuxième hypothèse, qui peut s'écrire comme une égalité approximative :

$$\frac{< |\Psi_F(0)|^2 >}{|\Phi_B(0)|^2} \simeq \frac{< |\Psi_F(\boldsymbol{R})|^2 >}{|\Phi_A(0)|^2}. \quad (47)$$

Dans cette relation, le noyau de l'atome B dissous est pris comme origine des coordonnées dans l'alliage ; R est le rayon vecteur d'un noyau A situé loin de B dans la matrice.

Si on représente la perturbation due à l'atome B par un puits de potentiel comme nous l'avons fait pour l'étude du déplacement de Knight de la matrice, on peut écrire :

$$\frac{< |\Psi_F(0)|^2 >}{|u_B(0)|^2} \simeq \frac{< |\Psi_F(\boldsymbol{R})|^2 >}{|u_A(0)|^2}\left(1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}\right);$$

u_A et u_B sont les fonctions d'onde de bas de bande introduites au paragraphe 5 de la première partie. Le facteur $1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}$ est donné par la formule (17). Nous avons vu qu'il est voisin de l'unité au niveau de Fermi. Le tableau VII permet de le vérifier dans le cas des principaux alliages que nous avons étudiés.

TABLEAU VII

Rapport du déplacement de Knight K_B du métal B dissous dans un alliage AB dilué a celui du métal B pur K_B^0 :

Alliage	$1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}$	K_B/K_B^0 Knight	K_B/K_B^0 Knight $\times \left[1 + \frac{\delta\rho(0)}{\rho}\right]$	Expérience
Ag Cd	1,16	0,37	0,43	1,6
Cu Ga	1,07	0,75	0,80	0,71
Cu Al	1,06	0,70	0,74	0,64
Al Cu	0,73	1,4	1,05	1,45
Ag Cu	1,13	1,2	1,35	1,03
Ag Al	1,04	0,82	0,85	0,95
Ag Cu	1,15	1,4	1,6	0,95
Au Al	1,04	1	1,04	1

Dans la mesure où elle est vérifiée, la relation de Knight exprime que le changement de caractère *s* de la fonction de bas de bande par rapport à la fonction d'onde atomique d'un électron de valence est à peu près le même pour la matrice et pour un atome dissous :

$$\frac{|u_B(0)|^2}{|\Phi_B(0)|^2} \simeq \frac{|u_A(0)|^2}{|\Phi_A(0)|^2}.$$

Ceci est difficile à justifier par le calcul [33].

B) Variation du déplacement avec la concentration. — Les mesures systématiques de Drain [19] faites à la fois sur l'argent et sur le cadmium dans les alliages **Ag** Cd ont mis en évidence une diminution du déplacement de Knight du cadmium dissous, proportionnelle à la concentration dans presque tout le domaine de stabilité de la phase α de l'alliage ($c < 0{,}4$). Le coefficient de proportionnalité est très sensiblement le même que

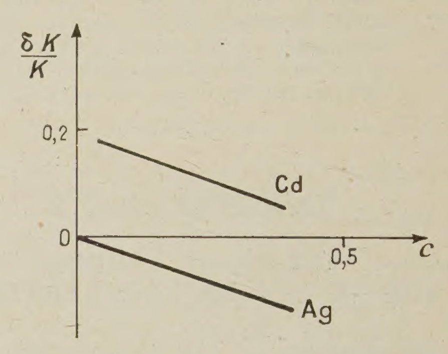


Fig. 11. — Variations du déplacement de Knight de l'argent et du cadmium dissous dans **Ag** Cd d'après [19].

pour l'argent (*fig.* 11). Ceci s'explique si l'on considère les fluctuations de densité électronique au niveau de Fermi. En effet, les fluctuations produites par un atome de cadmium dissous affectent la densité électronique aux autres noyaux de cadmium de la même façon qu'aux noyaux d'argent. En outre, la polarisation des électrons de conductibilité par chaque atome de cadmium modifie la densité des électrons du niveau de Fermi au noyau de cet atome. Nous avons étudié cet effet au paragraphe 4 de la première partie et abouti à la formule (17) dans le cas où la perturbation est représentée par un puits de potentiel sphérique. Le facteur de renforcement correspondant vaut environ 1,16, comme il est indiqué au tableau VII. On doit donc avoir entre les variations relatives de déplacement de Knight de l'argent et du cadmium *dissous*, la relation :

$$\frac{1}{c}\frac{\delta K_A}{K_A} \simeq 1{,}16\,\frac{1}{c}\frac{\delta K_B}{K_B}.$$

Les mesures de Drain montrent que le déplacement de Knight K_B du cadmium dissous vaut environ 0,594 %, soit à très peu près 1,14 fois le

déplacement de Knight $K_A = 0,522$ % de l'argent pur. Le parallélisme des droites de la figure 11 est donc bien en accord avec notre théorie.

3. **Annihilation du positon dans les métaux.** — Le temps de vie d'un positon dans un métal est inversement proportionnel à la densité électronique au point qu'il occupe. D'autre part, si le positon est au repos, la quantité de mouvement qu'emportent les rayons γ émis lors de son annihilation est celle de l'électron qui s'est annihilé. On peut donc espérer que la mesure du temps de vie et celle des corrélations angulaires des photons fourniront des renseignements sur la structure électronique des métaux. Nous allons montrer que la formation, par les électrons, d'un écran autour du positon rend difficile l'exploitation des résultats expérimentaux.

A) Position du problème. — Un positon de grande énergie émis au cours d'une réaction nucléaire peut pénétrer à l'intérieur d'un métal et s'y annihiler avec un électron. En appliquant directement le résultat de la théorie de la diffusion électron-positon, on trouve que, dans un métal de numéro atomique Z, contenant N atomes par centimètre cube, le temps de vie du positon est donné par [34] :

$$\frac{1}{\tau} = ZNr_0^2\,c. \quad (48)$$

Ceci suppose que les électrons interviennent avec leur densité moyenne ZN, c'est-à-dire que le positon n'est pas dévié par la matière. Dans la formule (48), r_0 désigne le rayon classique de l'électron : $r_0 = e^2/mc^2$, et c la vitesse de la lumière. On aurait ainsi des valeurs de τ telles que $0,5.10^{-10}$ s pour le plomb et le cuivre, $1,7.10^{-10}$ s pour l'aluminium, 5.10^{-19} s pour le sodium, du bon ordre de grandeur, mais variant beaucoup d'un métal à l'autre.

Expérimentalement, on trouve que τ dépend peu du métal dans lequel le positon s'annihile. De Benedetti et Richings [6] d'une part, Bell et Graham [7], [35] d'autre part, trouvent à peu près uniformément : $\tau = 1,5.10^{-10}$ s. Plus récemment, Minton [36], [37] et Gerholm [38] ont donné des valeurs voisines de $2,5.10^{-10}$ s. Les expérimentateurs estiment de 10 à 40 % les incertitudes de leurs résultats.

Cette indifférence à la nature du métal s'explique du fait que le premier effet des interactions coulombiennes électron-positon est de freiner violemment le positon. Un calcul de Lee-Whiting [39] indique que son ralentissement par les électrons de conductibilité a pour résultat de le thermaliser dans un temps de l'ordre de 10^{-12} seconde, donc nettement plus court que les temps de vie mesurés. Ceci a deux conséquences importantes :

1° Le positon ne peut guère s'annihiler qu'avec les électrons de conductibilité car, repoussé par les noyaux, il a tendance à se maintenir en position interstitielle dans le métal. L'annihilation se produit principalement avec émission de deux photons γ qui assurent la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Les annihilations avec émission d'un seul photon ne peuvent se produire qu'au voisinage des noyaux et sont beaucoup moins nombreuses [34]. Nous ne considérerons, dans la suite, que les annihilations à deux photons.

En ne tenant compte que des électrons de conductibilité avec leur densité moyenne, la formule (47) donne pour le sodium, l'aluminium et le cuivre respectivement les valeurs suivantes : 51.10^{-10} s, $7,5.10^{-10}$ s et 16.10^{-10} s, beaucoup plus grandes que les valeurs expérimentales et très différentes entre elles. Nous montrerons qu'on rétablit l'accord avec l'expérience en tenant compte de l'effet d'écran.

2° La quantité de mouvement du positon thermalisé est pratiquement nulle ; donc la quantité de mouvement p emportée par les photons γ doit être celle de l'électron qui s'est annihilé. Les photons ayant la quantité de mouvement mc, beaucoup plus grande que celle d'un électron de conductibilité, on les détecte dans des directions faisant entre elles un petit angle : $\varepsilon = p/mc$. Ces corrélations angulaires doivent donc permettre l'analyse en quantités de mouvement de la répartition des électrons de conductibilité du métal.

Pour rendre compte de ses résultats expérimentaux, Gerholm suppose la formation du positronium dans le métal, l'électron lié au positon assurant l'écran, tandis que le reste des électrons de conductibilité ne serait pas perturbé [38]. Ce modèle a l'inconvénient de représenter l'écran de façon peu réaliste ; il conduit à un temps de vie nettement trop long : 5.10^{-10} s [40] ; de plus, il ne rend pas compte des corrélations angulaires des rayons γ car il prévoit un pic à l'origine quand on porte le nombre d'annihilations en fonction de la quantité de mouvement, ce qui n'est pas observé [41]. La formation de positronium à l'intérieur du métal semble très peu probable [36] et nous obtenons l'ordre de grandeur des temps de vie observés sans faire cette hypothèse.

B) Influence de l'écran électronique sur le temps de vie. — Le fait que les temps de vie mesurés soient beaucoup plus faibles que ce que donne la formule (48) avec la densité moyenne des électrons de conductibilité indique que la densité locale, au positon, de ces électrons est beaucoup plus forte que leur densité moyenne dans le métal. Ceci s'explique aisément. En effet, puisque le positon est très tôt arrêté, les électrons peuvent former un écran à sa charge positive, qui les attire. La densité électronique au positon est alors beaucoup

plus grande que la densité moyenne des électrons de conductibilité. C'est cette densité locale réelle qu'il convient de substituer à ZN dans la formule (48) [42], [43].

Ferrel a essayé de tenir compte de la polarisation des électrons dans un calcul variationnel, mais sa méthode ne permet pas de s'assurer que la condition d'écran est bien satisfaite ; de plus, le résultat de son calcul du temps de vie ajusté pour l'aluminium, n'est plus très bon quand on passe à d'autres métaux, par exemple au sodium [36].

Un calcul simple permet cependant de montrer que l'effet d'écran explique de façon satisfaisante les temps de vie observés. Bien que, d'après la discussion de la première partie, un potentiel en puits carré ne soit pas le mieux adapté à ce type de problème, nous pouvons, pour une estimation d'ordre de grandeur, représenter la perturbation par un tel puits, de rayon a égal à celui d'une sphère électronique et de profondeur telle qu'il attire juste la charge d'écran autour du positon. En utilisant ce modèle et en assimilant les électrons de conductibilité à un gaz d'électrons libres, nous avons trouvé [42] :

$$\tau = \frac{10^{-10}}{1,2} \cdot \frac{a}{1,45 + (3,7/a^2)}.$$

Cette formule donne τ en secondes quand on exprime a en unités atomiques. On constate que ce modèle extrêmement schématique fournit l'ordre de grandeur correct du temps de vie en faisant intervenir uniquement la formation de l'écran par les électrons de conductibilité.

C) Annihilation du positon dans le cuivre. — a) *Calcul du temps de vie.* — Dans un article antérieur [44], nous avons calculé la fonction

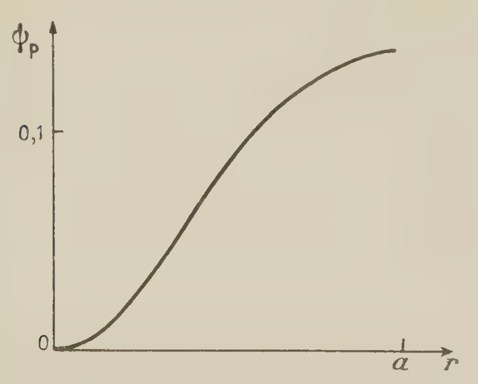


Fig. 12. — Fonction d'onde du positon dans la sphère atomique.

d'onde du positon dans le cuivre (*fig.* 12) et montré qu'on peut calculer le temps de vie du positon en traitant les électrons de conductibilité du cuivre comme des électrons libres perturbés par un potentiel de la forme $e^{\lambda - r}/r$. D'autre part, le premier état excité du positon dans le potentiel périodique du cuivre a une énergie élevée, de l'ordre de 45 eV, ce qui indique que la masse effective du positon dans le réseau est voisine de sa masse normale. En prenant la masse réduite 1/2 pour le système électron-positon, nous avons déduit des courbes de Friedel [2] la valeur du paramètre d'écran $\lambda = 0,7$. Nous avons intégré numériquement l'équation de Schrödinger correspondante pour différentes énergies des électrons, en nous limitant aux ondes s qui, seules, ont une densité non nulle au positon. En intégrant ensuite sur les énergies des électrons jusqu'au niveau de Fermi du cuivre, nous avons trouvé un temps de vie $\tau = 0,7.10^{-10}$ s, un peu inférieur aux valeurs expérimentales [42]. Ce résultat correspond à une densité électronique au positon environ vingt-trois fois plus forte que la densité moyenne des électrons de conductibilité du cuivre,

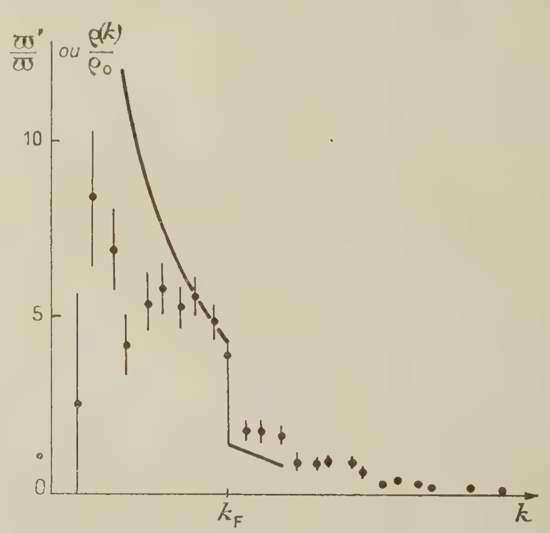


Fig. 13. — Analyse en quantité de mouvement de la densité électronique au positon. Comparaison de la courbe théorique aux points expérimentaux de Stewart [45] $\left(\text{ordonnée à l'origine : } \frac{\rho(0)}{\rho_0} = 130\right)$.

ce qui semble un peu trop grand. La figure 13 représente en fonction de k la densité électronique $\rho(k)$ au positon rapportée à celle, ρ_0, qu'on aurait pour des électrons libres. On constate que les électrons lents du bas de la bande de conductibilité sont beaucoup plus fortement attirés que ceux du niveau de Fermi. Il se peut que notre résultat trop faible pour τ soit dû au fait que nous utilisons des électrons indépendants, alors qu'en tenant compte des corrélations de Coulomb entre les électrons, on obtiendrait une densité plus faible au positon, donnant un temps de vie plus long.

b) *Corrélations angulaires des photons émis.* — Supposant d'abord la fonction d'onde du positon uniforme, nous allons montrer que, par suite de l'effet d'écran, la répartition des annihilations sui-

vant les quantités de mouvement n'est pas liée de façon aussi évidente qu'on pourrait le croire à celle des électrons de conductibitlité dans le métal. Nous expliquerons ensuite l'origine des annihilations avec quantité de mouvement supérieure à celle des électrons du niveau de Fermi.

En raison de la présence de l'écran, lorsqu'on analyse les corrélations angulaires en dénombrant les annihilations en fonction de la quantité de mouvement, on obtient, non pas la densité réelle ϖ des états dans l'espace des $\boldsymbol{k}$, mais son produit ϖ' par le facteur de polarisation $\rho(k)/\rho_0$; ceci suppose de plus la symétrie sphérique. La figure 13 permet de comparer $\varpi'/\varpi = \rho(k)/\rho_0$ calculée pour le potentiel coulombien avec écran aux valeurs que Stewart a déduites de ses résultats expérimentaux [45]. La courbe de la figure 14 représente la densité apparente des états par unité de k : $\Gamma(k) = 4\pi k^2 \varpi'$ comparée aux points obtenus par Stewart en dénombrant les annihilations en fonction de k. Sur ces figures, l'échelle des ordonnées, arbitraire dans les diagrammes de Stewart, a été choisie de façon à faire coïncider les points expérimentaux et les courbes au voisinage immédiat du niveau de Fermi. L'influence de l'écran est manifeste, mais semble exagérée par les courbes théoriques, particulièrement pour les petites valeurs de k. Il est vraisemblable que ceci soit dû au fait que nous avons négligé les corrélations de Coulomb entre électrons. Il semble que si l'on pouvait en tenir compte correctement, on obtiendrait à la fois un meilleur accord pour les courbes des figures 13 et 14 et une meilleure valeur du temps de vie. Il convient enfin de remarquer la grande incertitude des points de la figure 13 qui correspondent aux petites valeurs de k.

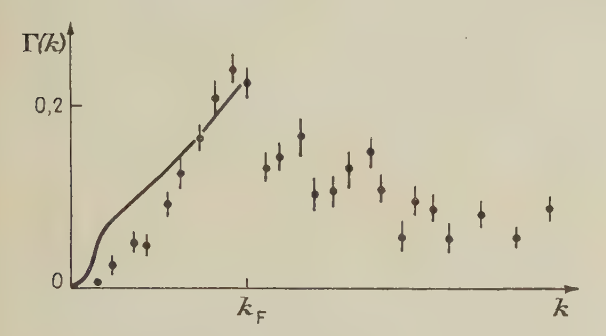


FIG. 14. — Densité apparente des états par unité de k. Comparaison aux points expérimentaux de Stewart [45].

Nous avons aussi reporté sur ces figures les points qui correspondent aux annihilations avec quantité de mouvement supérieure à celle des électrons du niveau de Fermi. Ces annihilations sont relativement importantes dans le cuivre, comme d'ailleurs dans les autres métaux nobles et les métaux de transition ; les expériences de Stewart [45] et de Lang et de Benedetti [46] le mettent bien en évidence. Ferrell attribuait ces quantités de mouvement élevées à l'effet de zone interdite au positon autour des noyaux [36]. Notre calcul de la fonction d'onde du positon nous a permis de montrer qu'il n'en est rien : d'une part les composantes de moment non nul du développement de Fourier de la fonction d'onde ne contribuent que pour quelques centièmes à l'annihilation, d'autre part elles sont tout à fait insuffisantes pour rendre compte de l'ensemble des annihilations avec quantité de mouvement supérieure à celle des électrons du niveau de Fermi [44]. Nous avons pu conclure que ces annihilations sont dues essentiellement aux couches $3d$, assez volumineuses dans le cuivre. Ces conclusions sont en accord avec celles de Berko et Plaskett [41]. Notons que les annihilations avec les couches d ne diminuent pas beaucoup le temps de vie calculé en les négligeant [44].

D) CONCLUSION. — Nous avons montré que l'uniformité des temps de vie du positon dans les métaux s'explique par l'effet d'écran des électrons de conductibilité, sans supposer la formation de positronium.

Nous trouvons par le calcul un temps de vie un peu trop court dans le cuivre et, semble-t-il, une exagération de l'effet d'écran sur les corrélations angulaires des photons émis avec faible quantité de mouvement. Ceci doit être dû au fait que notre modèle utilise des électrons indépendants, donc néglige leurs corrélations de Coulomb.

Enfin, contrairement à ce que nous avions supposé antérieurement [42], [43], nous ne pensons pas que l'effet Auger des électrons de conductibilité sur le trou positif laissé par celui qui s'annihile, joue un grand rôle dans les corrélations angulaires. En effet, si le temps de vie fini de ce trou dans la bande de conductibilité élargit les niveaux d'énergie, il ne doit cependant pas y avoir d'élargissement important en quantité de mouvement puisque les états demeurent totalement non localisés.

3. **Effet d'écran sur un muon dans un métal.** — La non conservation de la parité dans la désintégration des mésons π et μ est à l'origine d'expériences récentes ayant pour but la mesure précise des moments magnétiques des muons positifs et négatifs [47, [48] ou des atomes mu-mésoniques [49]. La détermination du moment magnétique d'un muon se ramène à la mesure de sa précession dans un champ magnétique H. Nous examinons ci-dessous l'influence de l'écran sur le champ local subi par un muon positif dans un métal et celui qui s'exerce sur l'atome mu-mésonique formé par le noyau qui a capturé un muon négatif. Nous allons montrer que ces corrections sont de l'ordre de grandeur de la précision actuelle des mesures. Elles pourront n'être pas négligeables dans des expériences futures.

A) Cas d'un muon positif. — On sait qu'un muon positif émis par un pion au repos s'arrête dans les matériaux denses au bout d'un temps beaucoup plus court que son temps de vie [50]. Le muon arrêté dans le métal s'entoure d'un écran formé par les électrons de conductibilité. L'interaction de contact de son moment magnétique avec ces électrons équivaut à un accroissement local ΔH du champ magnétique, analogue à celui que la formule (31) donne pour le déplacement de Knight. Nous allons montrer, en prenant le cuivre pour exemple, que cet accroissement relatif $\Delta H/H$ est petit, de l'ordre du millième.

D'après la formule (31), le problème est analogue à celui que nous avons traité pour le positon, du fait qu'il consiste à calculer la densité électronique sur une impureté ponctuelle de charge $+1$. Nous savons que cette impureté se maintient surtout en position interstitielle, donc que nous pouvons la représenter par un potentiel coulombien avec écran dans un gaz d'électrons libres. Il existe cependant deux différences avec le cas du positon :

1) puisque le muon est beaucoup plus lourd que l'électron (207 fois), la masse réduite du système électron-muon est à peu près la masse normale de l'électron ; autrement dit, nous pouvons considérer le muon comme un centre fixe ;

2) puisque nous cherchons le déplacement de Knight sur le muon dans le cuivre, nous n'avons à considérer que la densité au muon des électrons du niveau de Fermi.

La condition de Friedel (27) permet de déterminer par approximations successives la valeur du paramètres d'écran λ du potentiel $e^{-\lambda r}/r$ qui donne une charge d'écran unité. En résolvant numériquement l'équation de Schrödinger pour ce potentiel, avec $\lambda = 1{,}2$, nous avons trouvé que la densité du muon des électrons du niveau de Fermi valait environ dix fois leur densité dans le métal non perturbé. En prenant la valeur donnée par Knight [5] : $0{,}35 . 10^{-6}$ par gramme, pour la susceptibilité paramagnétique du cuivre, nous obtenons : $\Delta H/H = 0{,}26 . 10^{-3}$. Ce terme est petit et comparable aux incertitude actuelles sur la valeur du moment magnétique du muon positif [48] (1).

B) Cas d'un muon négatif capturé par un noyau. — Un muon négatif est attiré par les noyaux. Ceux-ci peuvent le capturer dans un temps de l'ordre de 10^{-13} s alors que son temps de vie à l'état libre est égal à $2{,}1 . 10^{-6}$ s [50], [52]. Le muon capturé a un temps de vie plus court, de l'ordre de 10^{-8} s dans les noyaux lourds, car il peut réagir avec les protons des noyaux. Son rayon d'orbite de Bohr autour d'un noyau de charge Z est égal à $\frac{1}{207\,Z}$ unité atomique. Avec un noyau lourd, il devient de l'ordre du rayon nucléaire, de sorte que l'atome mu-mésonique ainsi formé se comporte, dans le métal, comme une impureté dissoute de charge nucléaire $Z - 1$. Hughes et Telegdi [49] ont proposé d'employer le muon négatif pour obtenir des renseignements sur la structure des noyaux lourds de spin nul en étudiant les transitions Zeeman des atomes mu-mésoniques correspondants. En dehors de la correction relativiste du moment magnétique du muon lié qui serait égale à $\frac{1}{3}\left(\frac{1}{137}\right)^2$ en valeur relative pour un noyau ponctuel, on voit que la correction de champ magnétique local à effectuer sera celle qui correspond au déplacement de Knight du soluté dans un alliage infiniment dilué formé du métal étudié et de l'élément qui le précède immédiatement dans le tableau périodique. Le point important est que le déplacement de Knight à considérer n'est ni celui du métal de numéro atomique Z pur, ni celui du métal de numéro atomique $Z - 1$ pur, mais celui d'un atome de numéro atomique $Z - 1$ *dissous* dans le métal de numéro atomique Z. Si, par exemple, on étudiait un isotope non magnétique du cadmium, la correction à faire serait celle du déplacement de Knight d'un atome d'argent *dissous* dans le cadmium. Les déplacements de Knight étant de l'ordre du centième, la correction peut n'être pas négligeable devant la variation du terme relativiste avec la structure du noyau.

(1) La masse effective des électrons de conductibilité, déduite des mesures de chaleur spécifique à basse température, est voisine de 1,4 dans le cuivre [57]. En prenant cette valeur au lieu de la masse normale pour les électrons, nous avons trouvé $\lambda = 1{,}4$ et $\Delta H/H = 0{,}4 . 10^{-3}$.

4. Influence de l'écran sur les bandes d'émission ou d'absorption des rayons X dans les métaux. — Considérons un métal A juste avant la transition radiative d'un électron de la bande de conductibilité vers un niveau profond inoccupé. Pour les électrons de conductibilité, l'atome A porteur du trou positif dans une couche interne joue le rôle d'une impureté de substitution dissoute portant une charge positive de plus que les atomes A normaux. Les couches électroniques profondes étant très localisées, la masse effective du trou dans le réseau est très grande, et les électrons de conductibilité, beaucoup plus mobiles, peuvent faire écran à cette charge positive supplémentaire [53], [54]. Un phénomène analogue se présente dans l'état final à la suite d'une absorption X.

Dans l'approximation des bandes, l'intensité du rayonnement émis doit être proportionnel au produit de la densité des états dans la bande de conductibilité par la probabilité de transition entre ces états et le niveau interne inoccupé. Le changement de caractère de symétrie des fonctions d'onde à travers la bande de conductibilité a déjà pour conséquence que la bande d'émission X ne représente

pas fidèlement la densité des états dans la bande de conductibilité. D'autre par, les niveaux d'énergie de cette dernière sont élargis par effet Auger [55], [56]. Enfin, la formation par les électrons de conductibilité d'un écran autour du trou positif est une autre cause de déformation de la bande. C'est l'effet d'écran que nous allons étudier dans ce qui suit. Nous allons montrer qu'il est peu important en absorption, et qu'en émission il est masqué par l'élargissement des niveaux par effet Auger.

A) Spectre d'émission. — Nous développons la discussion sur un exemple : celui de la bande d'émission L du sodium métallique. En fait, ce cas a déjà été examiné par Landsberg [55] qui a calculé l'effet Auger des électrons de conductibilité. Pour estimer l'effet d'écran, Landsberg a utilisé un potentiel perturbateur en puits carré dont il a ajusté le rayon et la profondeur de façon empirique, sans satisfaire à la condition d'écran. Enfin, il n'a pas traité de façon correcte l'action combinée de ces deux effets, c'est pourquoi nous reprenons cette étude.

Juste avant la transition, l'atome de sodium porteur du trou positif dans sa couche $2p$ est approximativement assimilable, en ce qui concerne les électrons de conductibilité, à un atome de magnésium dissous, à ceci près qu'il n'y a pas d'effet de taille. Conformément à l'étude des impuretés de substitution que nous avons faite dans la première partie de ce texte, nous représentons la perturbation correspondante par un potentiel en puits carré de rayon a égal au rayon atomique du sodium (3,97 U. A.) et de profondeur $\frac{1}{2}k_0^2$ telle qu'il attire juste la charge nécessaire pour former l'écran du trou positif. Le rayon de la sphère de Fermi du sodium étant tel que $k_F\, a = 1{,}92$, on déduit la valeur de k_0 des courbes de Faget et Friedel [57] : $k_0\, a = 1{,}89$.

Soit Ψ_f la fonction d'onde finale de l'électron qui fait la transition de la bande $3s$ au niveau $2p$; écrivons sa fonction d'onde dans l'état intitial sous la forme :

$$\Psi_k = u\, \psi_k$$

où u est la fonction de bas de bande que nous avons introduite au paragraphe 5 de la première partie pour l'étude des impuretés de substitution, et ψ_k une fonction d'onde d'électron libre d'énergie $\frac{1}{2}k^2$ diffusé par le puits de potentiel que nous venons de définir. L'élément de matrice correspondant à l'émission d'un photon polarisé suivant la direction des x s'écrit [58] :

$$M = C \int \Psi_f^* \frac{\partial}{\partial x}(u\, \psi_k)\, \mathrm{d}v$$

où le coefficient C varie très peu avec l'énergie de l'électron dans la bande. La fonction u étant de type s, il faut qu'il en soit de même de ψ_k pour que l'élément de matrice M ne soit pas nul. D'autre part, la fonction d'onde d'électron interne Ψ_f est presque toute localisée à l'intérieur d'une sphère de rayon égal à une unité atomique [59], donc dans une région où la fonction ψ_k de caractère s est pratiquement constante. Dans ces conditions, nous pouvons écrire :

$$M = C\, \psi_k(0) \int \Psi_f^* \frac{\partial u}{\partial x}\, \mathrm{d}v.$$

En assimilant à des électrons libres les électrons de conductibilité du sodium non perturbé, la probabilité de transition d'un électron d'énergie comprise dans l'intervalle E, $E + \mathrm{d}E$ vaut :

$$P\, \mathrm{d}E = \frac{\sqrt{2E}}{\pi^2}\, U\, \zeta(E)\, \mathrm{d}E. \tag{49}$$

Dans cette formule,

$$U = \left| C \int \Psi_f^* \frac{\partial u}{\partial x}\, \mathrm{d}v \right|^2$$

est supposé constant dans toute la bande, tandis que $\zeta(E)$ est le facteur de renforcement de la densité électronique au noyau dû à la formation de l'écran. Pour le potentiel en puits carré qui représente la perturbation, l'égalité (17) donne :

$$\zeta(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{k_0\, a}{k'a}\right)^2 \sin^2 k'a} \quad \text{où } k'^2 = k_0^2 + k^2.$$

La figure 15 représente ζ en fonction de k pour le puits de potentiel correspondant au trou positif.

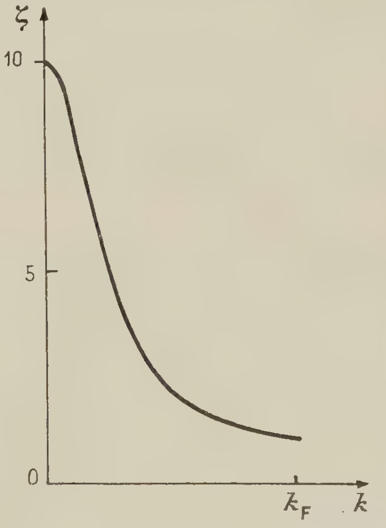


Fig. 15. — Effet d'écran sur le trou positif dans le sodium.

Si l'effet Auger n'élargissait pas les niveaux d'énergie de la bande de conductibilité. la probabilité P donnée par la formule (49) mesurerait l'intensité de

la bande d'émission en fonction de l'énergie du rayonnement X émis. Dans l'état final, la probabilité de trouver le trou positif dans l'intervalle d'énergie $E, E + dE$ par suite de l'élargissement du niveau d'énergie E_1 est [34], [55] :

$$\frac{1}{2\pi} \frac{\Delta(E_1)\, dE_1}{(E - E_1)^2 + \left(\frac{\Delta(E_1)}{2}\right)^2}.$$

Landsberg a calculé la demi-largeur du niveau E_1 en décrivant les interactions électron-électron par un potentiel de la forme $\frac{1}{r} e^{-\lambda r}$. En utilisant les unités atomiques, son résultat s'écrit [55] :

$$\Delta(E_1) = 0{,}16 \left\{ \left(\frac{k_1}{\lambda} - \frac{3\lambda}{4k_1}\right) \operatorname{arc\,tg} \left[\frac{2k_1(k_F^2 - k_1^2)}{\lambda(k_F^2 + 3k_1^2 + \lambda^2)}\right] + \frac{k_F^2 - k_1^2}{2\lambda^2} \left[\frac{k_F^2 - k_1^2}{2k_1\lambda} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{2k_1\lambda}{k_F^2 - k_1^2 + \lambda^2}\right) - 1 + \log \frac{(k_F^2 - k_1^2)^2 + 2\lambda^2(k_F^2 + k_1^2) + \lambda^4}{4\lambda^2 k_1^2 + \lambda^4}\right] \right\}$$

avec $k_1^2 = 2E_1$.

Compte tenu de cet élargissement et de l'effet d'écran, nous obtenons pour intensité de la bande d'émission en fonction de l'énergie :

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{E_F} \frac{P(E_1)\, \Delta(E_1)\, dE_1}{(E - E_1)^2 + \left(\frac{\Delta(E_1)}{2}\right)^2} \tag{50}$$

où P est donné par la formule (49).

La figure 16 permet de comparer la courbe expérimentale de Skinner au résultat de notre calcul de l'expression (50). L'échelle des ordonnées n'étant

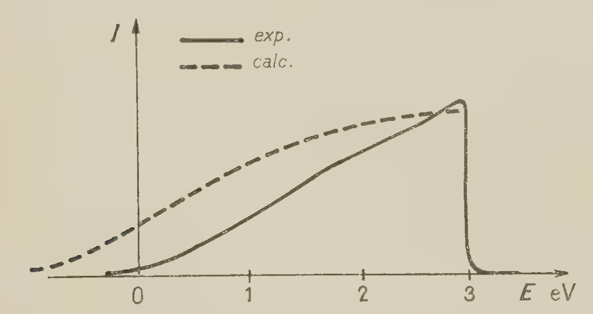


Fig. 16. — Comparaison de la bande d'émission L du sodium observée par Skinner [60] et de l'intensité calculée suivant l'équation (50). (L'échelle des ordonnées est arbitraire.)

pas définie, nous l'avons choisie de façon que les deux courbes coïncident au voisinage de la discontinuité. Nous avons conservé la valeur de Landsberg pour le paramètre λ car on trouve, à peu près, la même à partir des courbes de Friedel [2] avec la masse réduite 1/2 pour les chocs entre électrons. L'accord entre ces courbes n'est pas très bon, ce qui est normal, car notre schéma est assez grossier ; mais, si on revient à la figure 15, on constate que l'effet d'écran est totalement masqué par l'effet Auger. Celui-ci est responsable de la queue de la courbe expérimentale vers les basses énergies et, d'autre part, c'est uniquement grâce à lui qu'on peut rapprocher la forme de la bande observée de l'allure parabolique qui correspondrait théoriquement à une bande de conductibilité non perturbée. Ici comme avec l'annihilation du positon, ce qu'on observe en fait n'est pas lié directement à la structure de la bande du métal pur [1].

B) Spectre d'absorption. — Le calcul du paragraphe 4 de la première partie nous indique que la fonction ζ est voisine de l'unité au-dessus du niveau de Fermi. On le voit sur la figure 5. Par conséquent, l'effet d'écran est peu important en absorption ; c'est seulement l'effet Auger qui déforme la structure de la bande et nous n'avons rien à ajouter au calcul de Lee-Whiting [56].

5. **Conclusion.** — L'étude de l'effet d'écran sur les centres perturbateurs nous a conduits aux résultats suivants :

1° l'annihilation du positon dans un métal est déterminée essentiellement par la densité de l'écran au positon ; c'est ce qui explique que les temps de vie soient à peu près les mêmes dans tous les métaux ;

2° les effets combinés de l'écran et des corrélations de Coulomb entre électrons peuvent conduire, lorsqu'on analyse les corrélations angulaires des rayons γ, à des courbes qui évoquent des bandes de conductibilité paraboliques ; le rôle important de ces effets permet difficilement de remonter à la structure réelle des bandes ;

3° de même, si les bandes d'émission X des métaux prennent des formes paraboliques plus ou moins déformées, c'est autant en raison de l'importance de l'effet d'écran autour du trou positif initial et de l'effet Auger sur le trou positif final que de la structure réelle des bandes de conductibilité. Par contre, l'écran ne joue plus un rôle important en absorption, c'est-à-dire quand on étudie la partie vide des bandes de conductibilité.

ANNEXE I

Sur l'approximation des électrons libres

Nous discutons ici l'approximation qui consiste à négliger les termes en $\Delta u . \Delta \psi$ dans les équations d'onde (20) et (25).

[1] Le puits de potentiel que nous utilisons possède un état s lié car $k_0 a = 1{,}89 > \pi/2$. Cet état ne peut pas donner de raie satellite car il disparaît sans laisser de trou ou, si l'on veut, ce trou apparaît seulement au niveau de Fermi [54]. Dans la mesure où il possède une existence réelle, il pourrait donc expliquer le léger pic qu'on observe sur la courbe de Skinner juste avant la discontinuité.

Considérons d'abord le cas d'un métal pur, et analysons les fonctions d'onde en composantes sphériques autour d'un noyau. Si on néglige le terme $\nabla u_A . \nabla \psi_k$ dans l'équation (20) les parties radiales des composantes sphériques de ψ_k sont simplement les fonctions de Bessel sphérique $j_l(kr)$. Introduisons maintenant le terme $-2 \frac{\nabla u_A . \nabla \psi_k}{u_A}$ en le considérant comme une perturbation. La fonction u_A ayant la symétrie à l'intérieur d'une sphère atomique, le terme perturbateur n'a d'éléments de matrice qu'entre les composantes sphériques de même l, dans la première sphère atomique. Si on néglige les petites contributions des sphères plus éloignées, il a donc simplement pour effet d'introduire un déphasage η_l dans ces composantes.

Dans l'approximation de Born, on a [9] :

$$\eta'_l = 2k \int^a j_l(kr) \frac{\partial u_A}{u_A \partial r} \frac{\partial j_l(kr)}{\partial r} r^2 \, dr$$

$$\eta' = k \int_0 \frac{1}{u_A} \frac{\partial u_A}{\partial r} \frac{\partial [j_l^2(kr)]}{\partial r} r^2 \, dr$$

a étant le rayon de la sphère atomique.

Les développements limités :

$$j_0(kr) \simeq 1 - \frac{(kr)^2}{6} \qquad j_l(kr) \simeq \frac{(kr)^l}{1.3 \ldots (2l+1)}$$

pour les petites valeurs de r montrent que les termes importants sont les déphasages η'_0 et η'_1. Jusqu'aux valeurs de r de l'ordre d'une unité atomique où ces développements sont assez bons, ils fournissent aux déphasages η'_0 et η'_1 respectivement les contributions :

$$-\frac{2}{3} k_F^2 \int \frac{1}{u_A} \frac{\partial u_A}{\partial r} r^3 \, dr \quad \text{et} \quad \frac{2}{9} k_F^2 \int \frac{1}{u_A} \frac{\partial u_A}{\partial r} r^3 \, dr$$

au niveau de Fermi. Comme la fonction u_A varie relativement peu dans le reste de la sphère atomique, on voit que le déphasage η'_1 doit être de l'ordre du tiers du déphasage η'_0 et de signe contraire. Ceci est important quand on passe au cas d'un atome dissous, car dans ces conditions la règle de Friedel (27) demeure approximativement valable. Le fait que le déphasage η'_0 soit négatif et η'_1 positif indique que l'on renforce le caractère p des fonctions d'onde quand on passe du bas de la bande au niveau de Fermi, puisque ces déphasages croissent en valeur absolue avec k. Nous avons estimé l'ordre de grandeur du déphasage η'_0 pour le cuivre en utilisant la fonction d'onde de bas de bande calculée par Fuchs [12]. Par intégration numérique, nous avons trouvé :

$$\eta'_0 \simeq -0{,}55$$

au niveau de Fermi du cuivre. Dans le cas d'un atome dissous, on trouve facilement que les déphasages correctifs sont donnés par :

$$\eta''_l = A_l^2 \, k \int_0^a \frac{1}{u_B} \frac{\partial u_B}{\partial r} \frac{\partial [j_l^2(k'r)]}{\partial r} r^2 \, dr$$

si la composante sphérique qui se comporte à l'infini comme $\frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l\right)}{kr}$ est égale à : $A_l \, j_l(k'r)$ à l'intérieur du puits de potentiel qui représente l'atome dissous. En utilisant une fonction u_B de bas de bande du zinc calculée par M. J. Friedel, nous avons trouvé pour un atome de zinc dissous dans le cuivre :

$$\eta''_0 \simeq -0{,}7.$$

On trouve d'ailleurs un résultat du même ordre en prenant pour u_B la fonction de bas de bande du cuivre.

Quand on passe du métal pur à l'alliage, les termes correctifs à considérer sont les coefficients $\eta''_l - \eta'_l$. On voit que cette correction revient à diminuer le déphasage η_0 calculé en représentant l'atome de zinc dissous par un potentiel en puits carré et en traitant les électrons de conductibilité du cuivre comme des électrons libres. Les déphasages que Blatt a calculés pour ce système sont d'ailleurs pratiquement égaux à ceux qu'il obtient pour un atome de cadmium [13]. On voit que la prise en considération des termes en $\nabla u . \nabla \psi$ aurait pour effet de diminuer légèrement le déphasage η_0 du tableau I pour renforcer le déphasage η_1, ce qui, d'après la formule (43), conduirait à une valeur théorique du déplacement de Knight de l'alliage en meilleur accord avec l'expérience.

ANNEXE II

Effets de la dilatation de la matrice sur le déplacement de Knight

Lorsque les atomes A et B ont des volumes atomiques différents, nous prenons pour rayon a de l'atome B dissous le rayon d'équilibre calculé selon l'élasticité classique, en considérant les métaux comme des milieux continus et isotropes. Ce rayon est donné par [61] :

$$\frac{a - r_A}{r_B - a} = \frac{(1 + \sigma_A) \varkappa_A r_A}{2(1 - 2\sigma_A) \varkappa_B r_B} \qquad (51)$$

en désignant par σ_A le coefficient de Poisson du métal A, tandis que $\varkappa_A$ et $\varkappa_B$ sont les coefficients de compressibilité respectifs des métaux A et B purs, r_A et r_B leurs rayons atomiques.

2. Influence de la dilatation de la matrice sur le déplacement de Knight. — Quand la concentration c des atomes B dissous n'est plus

nulle, la matrice se dilate si $r_B > r_A$. Dans l'approximation de l'élasticité classique, la dilatation par unité de volume est égale, aux concentrations faibles, à [62] :

$$\Theta = \frac{3\varkappa_A(r_B - a)\,c}{\varkappa_B\, a}. \quad (52)$$

Nous nous proposons de montrer que cet effet est incapable d'expliquer les variations observées du déplacement de Knight de la matrice en fonction de c.

D'après la formule (31), le déplacement de Knight est égal au produit de la susceptibilité paramagnétique des électrons de conductibilité par la densité moyenne aux noyaux A des électrons du niveau de Fermi. Si ces électrons se comportent comme des électrons libres, il en résulte que le déplacement de Knight de la matrice devrait varier comme la densité par unité de volume et d'énergie des états du niveau de Fermi :

$$g = \frac{k_F}{\pi^2}$$

qui est proportionnelle à χ. Puisque k_F est inversement proportionnelle à r_A, on aurait finalement

$$\frac{1}{K}\frac{dK}{dc} = -\frac{1}{r_A}\frac{dr_A}{dc} = -\frac{1}{3}\frac{d\Theta}{dc} = -\frac{\varkappa_A(r_B - a)}{\varkappa_B\, a}. \quad (53)$$

Pour un calcul approximatif, on peut prendre r_B/r_A égal à l'unité au second membre de la relation (51). Dans ces conditions, l'égalité (53) se met sous la forme :

$$\frac{1}{K}\frac{dK}{dc} = \frac{r_A - r_B}{a} \cdot \frac{1}{\dfrac{1 + \sigma_A}{2(1 - 2\sigma_A)} + \dfrac{\varkappa_B}{\varkappa_A}}.$$

Appliquons ceci aux alliages **Ag** Cd, **Ag** In, **Ag** Sn, **Ag** Sb. Avec $r_A = 3$, $\nu_A = 0{,}37$ et $\varkappa_B/\varkappa_A \simeq 2$, a est toujours un peu supérieur à 3 puisque les atomes dissous sont plus gros que les atomes d'argent qu'il remplacent, et on obtient :

$$\frac{1}{K}\frac{dK}{dc} \simeq -\frac{r_B - 3}{15}. \quad (54)$$

Les valeurs des rayons r_B : 3,27 pour Cd, 3,48 pour In, 3,52 pour Sn et 3,62 pour Sb montrent que les résultats prédits par la formule (54) sont de 20 à 30 fois plus petits que les valeurs expérimentales.

ANNEXE III

Élargissement dipolaire et par échange indirect de la résonance de l'argent dans AgCd

Nous allons évaluer l'ordre de grandeur des termes correctifs dans le cas particulier de l'alliage **Ag** Cd et montrer qu'ils sont petits. Avec $h_0 \simeq 0{,}3$ gauss et un champ H de 10 000 gauss, la formule (46) donne approximativement :

$$h_1 \simeq 0{,}3\sqrt{1 + 90c}.$$

La contribution au second moment de la raie d'absorption due à l'interaction dipolaire dans une poudre cristalline est donnée en gauss par [69], [16] :

$$h_d^2 = \frac{3}{5}\frac{I+1}{I}\mu^2 \sum_j R_j^{-6} + \frac{4}{15}\sum_i \frac{I_i+1}{I_i}\mu_i^2 R_i^{-6}.$$

Les distance R_j et R_i sont comptées ici à partir d'un noyau d'argent pris pour origine. La somme sur j est étendue à tous les noyaux d'argent, celle sur i à tous les noyaux magnétiques de cadmium (soit environ 25 %). Les spins I de l'argent et I_i du cadmium sont égaux à 1/2. Pour simplifier, on peut supposer ici que le cadmium n'a qu'un seul isotope magnétique entrant pour 25 % dans la composition du cadmium naturel. Le moment magnétique nucléaire μ_i d'un cadmium valant sensiblement cinq fois celui, μ, d'un noyau d'argent [63], on a, à la concentration c :

$$h_d^2(c) \simeq h_d^2(0)\,[1 + 2c].$$

Comme l'interaction dipolaire n'intervient environ que pour la moitié de la largeur de raie h_0 de l'argent pur [64], on voit, en se reportant à la formule (46), que l'élargissement dipolaire dû à la substitution du cadmium est relativement petit.

Nous allons montrer qu'il en est de même du terme de superéchange. On sait que l'interaction de contact entre les noyaux et les électrons de conductibilité d'un métal A a pour effet de créer un couplage indirect entre les moments magnétiques des noyaux. La forme magnétique de cette interaction est celle d'une interaction d'échange [64], [65] :

$$\mathcal{H} = \sum_j \sum_{j'<j} A_{jj'}\, \boldsymbol{I}_j . \boldsymbol{I}_{j'}.$$

Dans cette formule, $\boldsymbol{I}_j$ et $\boldsymbol{I}_{j'}$ sont les spins des noyaux occupant les nœuds j et j′ du réseau ; $A_{jj'}$ exprime la force du couplage :

$$A_{jj'} = \frac{8k^4\, v_A^2\, m^*\, \xi_j\, \nu_a(j)\, \xi_{j'}\, \nu_a(j')}{\pi(2I_j + 1)\,(2I_{j'} + 1)\,(2kR_{jj'})^2}\, j_1(2kR_{jj'})$$

où v_A est le volume atomique du métal A, k le rayon de la sphère de Fermi, m^* la masse effective des électrons de conductibilité, $R_{jj'}$ la distance des noyaux j et j′, ν_a l'énergie d'interaction hyperfine entre le noyau et un électron de valence dans l'atome A libre, ξ le facteur de Knight [5] mesurant le rapport des densités électroniques aux noyaux dans le métal et dans l'atome A libre ; enfin, j_1 est la fonction de Bessel sphérique du premier ordre.

D'après la théorie de Van Vleck [66], cette interaction ne provoque un élargissement de la résonance dans un métal pur que si les noyaux j et j′ sont des isotopes différents. Si l'atome j est un atome d'argent déterminé les atomes j′ à consi-

dérer dans l'alliage **Ag** Cd seront les isotopes de moment magnétique différent et les atomes de cadmium porteurs d'un moment magnétique. D'autre part, selon les observations de Knight [5], le facteur ξ est à peu près le même dans un alliage pour le soluté que pour la matrice. En ne considérant que les interactions entre plus proches voisins d'un atome j donné, les constantes de couplage A' avec les isotopes d'argent différents et A'' avec les noyaux de cadmium sont donc directement proportionnelles aux produits correspondants des constantes d'interaction hyperfine.

Soit $h_s^2(0)$ la contribution de l'interaction d'échange indirect au second moment de la raie de résonance de l'argent pur. Arrondissons à 50 % la proportion de chacun des isotopes ^{107}Ag et ^{109}Ag dans l'argent et réduisons à un seul les isotopes magnétiques qui entrent pour environ 25 % dans le cadmium naturel. Dans ces conditions, en étendant le calcul de Rudermann et Kittel à cet alliage, on trouve facile pour valeur du second moment d'un isotope d'argent quand la concentration de l'alliage est c :

$$h_s^2(c) \simeq h_s^2(0) \left[1 + \left(\frac{A'^2}{2A^2} - 1\right) c\right].$$

Comme le rapport des constantes d'interaction hyperfine de l'argent et du cadmium [5], élevé au carré, est voisin de 2, on voit que la substitution du cadmium n'entraîne pas d'élargissement important par superéchange.

Manuscrit reçu le 17 avril 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mott (N. F.) et Jones (H.), Metals and Alloys, Oxford, 1936.
[2] Friedel (J.), *Adv. in Physics*, 1954, **3**, 446.
[3] Friedel (J.), *Nuovo Cimento*, 1958, **7**, 287.
[4] Kittel (C.), Introduction to Solid State Physics, New York, 1956.
[5] Knight (W. D.), *Solid State Physics*, 1956, **2**, 93.
[6] De Benedetti (S.) et Riching (H. J.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 377.
[7] Bell (R. E.) et Graham (R. L.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 644.
[8] Von Laüe (M.), *Ann. der Physik*, 1914, **44**, 1197.
[9] Schiff (L. I.), Quantum Mechanics, New York, 1955.
[10] Jahnke (E.) et Emde (F.), Tables of Functions, New York, 1945.
[11] Mott (N. F.) et Massey (H. S. W.), Atomic Collisions, Oxford, 1949.
[12] Fuchs (K.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1935, A **151**, 585.
[13] Blatt (F. J.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 285.
[14] Rowland (T. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **7**, 95.
[15] Townes (C. H.), Herring (C.) et Knight (W. D.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 852.
[16] Bloembergen (N.) et Rowland (T. J.), *Acta Metallurgica*, 1953, **1**, 731.
[17] Bloembergen (N.), Bristol Conference, 1954.
[18] Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 444.
[19] Drain (L. E.), *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 484.
[20] Rowland (T. J.), Communication privée, 1958.
[21] Bloembergen (N.), Communication privée, 1958 et Rimai (L.), *Thèse*, Harvard University, à paraître.
[22] Oriani (R. A.) et Webb (M. B.), *Acta Metallurgica*, 1959, **7**, 63.
[23] Cohen (M. H.) et Heine (V.), *Adv. in Physics*, 1958, **7**, 395.
[24] Blandin (A.), Daniel (E.) et Friedel (J.), *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 180.
[25] Blandin (A.) et Daniel (E.), *J. Phys. Chem. Solids.*, à paraître, 1959.
[26] Sugawara (R.), Communication privée, 1958.
[27] Corak (S.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1699.
[28] Huang (K.), *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 161.
[29] Roth (L.), *Thèse*, Harvard University, 1957.
[30] Gingrich (N. S.) et Henderson (R. E.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1117.
[31] Vanstone (E.), *Trans. Faraday Soc.*, 1911, **7**, 42.
[32] Pines (D.), *Solid State Physics*, 1955, **1**, 367.
[33] Daniel (E.), *J. Phys. Chem. Solids*, à paraître, 1959.
[34] Heitler (W.), Quantum Theory of Radiation, Oxford, 1954.
[35] Berko (S.) et Hereford (F. L.), *Rev. Mod. Physics*, 1956, **28**, 299.
[36] Ferrell (R. A.), *Rev. Mod. Physics*, 1956, **28**, 308.
[37] Minton (G. E.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 758.
[38] Gerholm (T. R.), *Ark. Fys.*, 1956, **10**, 523.
[39] Lee-Whiting (G. E.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1557.
[40] Bég (M. A. B.) et Stehle (P.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, **3**, 228.
[41] Berko (S.) et Plaskett (J. S.) (Rapport NONR 474-07, NR 017-619, University of Virginia, 1958).
[42] Daniel (E.) et Friedel (J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 111.
[43] Daniel (E.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 691.
[44] Daniel (E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**, 205.
[45] Stewart (A. T.), *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 168.
[46] Lang (G.) et De Benedetti (S.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 914.
[47] Garwin (R. L.), Lederman (L. M.) et Weinrich (M.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1415.
[48] Lundy (R. A.), Sens (J. C.), Swanson (R. A.), Telegdi (V. L.) et Yovanovitch (D. D.), *Phys. Rev.*, Letters, 1958, **1**, 38.
[49] Hughes (V. W.) et Telegdi (V. L.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, **3**, 229.
[50] Fermi (E.), *Nuclear Physics*, Chicago, 1950.
[51] Rayne (J.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1428.
[52] Fermi (E.), Elementary particles, Oxford, 1951.
[53] Friedel (J.), *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153.
[54] Friedel (J.), *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 1115.
[55] Landsberg (P. T.), *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A **62**, 806.
[56] Lee-Whiting (G. E.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1952, A **212**, 362.
[57] de Faget de Casteljau (P.) et Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 27.
[58] Mott (N. F.) et Sneddon (I. N.), Wave Mechanics, Oxford, 1948.
[59] Hartree (D. R.) et Hartree (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1948, A **193**, 299.
[60] Skinner (H. W. B.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1940, **239** A, 95.
[61] Love (A. E. H.), Theory of Elasticity, New York, 1927.
[62] Friedel (J.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 514.
[63] Pake (G. E.), *Solid State Physics*, 1956, **2**, 1.
[64] Rudermann (M. A.) et Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 99.
[65] Bloembergen (N.) et Rowland (T. J.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1679.
[66] Van Vleck (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.

L'ABSORPTION ET LA DISPERSION ULTRASONORES DANS LES GAZ POLYATOMIQUES. LES SOURCES D'IRRÉVERSIBILITÉ INTRAMOLÉCULAIRE (1).

Par Mme M. HUETZ-AUBERT et J. HUETZ,
Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Mécanique.

Résumé. — Dans un précédent article, nous avons développé les conséquences sur la propagation ultrasonore des irréversibilités classiques : viscosité, conduction, rayonnement. On montre ici l'identité de principe entre les perturbations causées par le rayonnement et celles dues à la relaxation intramoléculaire que certains polyatomiques présentent. La confrontation des données expérimentales avec la théorie est limitée aux diatomiques.

Abstract. — The consequences on ultrasonic propagation of classical irreversibilities, such as viscosity, conduction and radiation, have already been discussed in a previous article. It is now intended to show the fundamental identity which exists between the perturbations due to radiation and those due to intramolecular relaxation which are inherent in some polyatomic gases. Comparison of experimental and theoretical results is limited to diatomic gases.

II,1. **Insuffisance de la théorie classique.** — II,1,1. COMPORTEMENT EXPÉRIMENTAL DES GAZ POLYATOMIQUES. — Pour les di-et polyatomiques, l'extension des théories de Stokes-Kirchhoff se conçoit sans difficulté et on retrouve, dans le domaine de fréquence habituel, les absorptions et dispersions qui confirment le bien-fondé de ces théories ; mais on en trouve aussi à des fréquences beaucoup plus basses, ce qui illustre leur insuffisance.

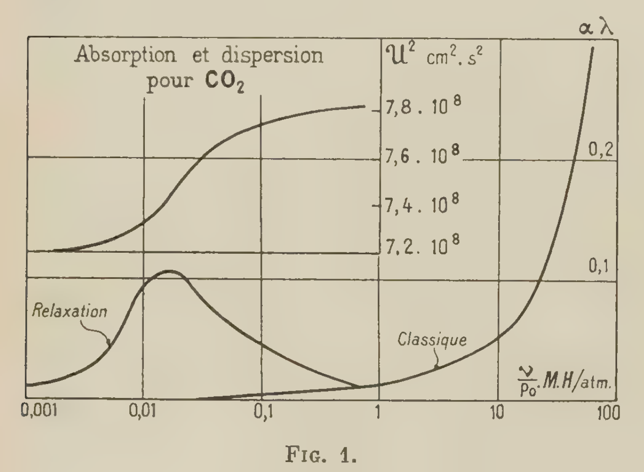


FIG. 1.

Prenons comme exemple CO_2 sur lequel ont été découvertes des absorptions et dispersions qualifiées d'abord d'anormales par rapport aux absorptions et dispersions de Stokes-Kirchhoff (Kneser). On a remarqué depuis [6] l'influence considérable d'impuretés sur la position du maximum d'absorption. Des mesures plus récentes sur un gaz parfaitement pur l'amènent à 20 000 hertz environ pour la pression atmosphérique, tandis qu'aux grandes valeurs de ν/p_0, absorption et dispersion redeviennent celles de la théorie de Stokes-Kirchhoff (*fig.* 1).

Le choix d'une molécule plus symétrique, le méthane par exemple, ne perturbe pas la nature de ces nouveaux résultats qu'on ne peut donc imputer à la forme linéaire ou sphérique de la molécule polyatomique considérée. Cet effet anormal ne se produit qu'avec les polyatomiques, indépendamment de leur forme, sans interagir sur les effets visqueux et conductifs. Il s'agit donc d'un phénomène intramoléculaire pour l'explication duquel nous rappellerons d'abord quelques propriétés classiques.

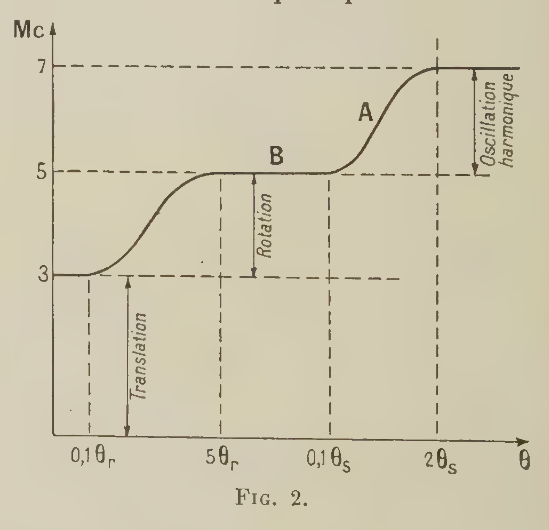


FIG. 2.

L'état énergétique d'un gaz polyatomique comporte (*fig.* 2) :

(1) Cet article II est la suite de celui publié au Journal de Physique : I. *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 7.

a) trois degrés de translation équipartis suivant les trois axes : si une anisotropie se manifestait dans une direction quelconque, elle apparaîtrait sous forme d'un écoulement d'ensemble, donc d'énergie cinétique macroscopique. Chacun de ces degrés possède l'énergie $k\theta/2$ et l'énergie de translation par unité de masse est :

$$E_t = (3/2)\, r\theta. \qquad \text{(II,1)}$$

D'où la chaleur spécifique de translation :

$$c_t = (3/2)\, r \qquad \text{(II,2)}$$

b) des degrés de rotation variables en nombre avec la forme de la molécule. Chacun d'eux est quantifié, mais, à la température ordinaire, le nombre de quanta est, sauf pour H_2, suffisamment grand pour qu'on puisse admettre une répartition continue d'énergie toujours exclusivement cinétique. L'énergie de rotation est donnée d'une façon générale pour une molécule linéaire par la formule :

$$E_r = r\theta_r \frac{\sum_{l=0}^{\infty} l(l+1)(2l+1)\, e^{-l(l+1)\theta_r/\theta}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-l(l+1)\theta_r/\theta}} \qquad \text{(II,3)}$$

et la chaleur spécifique de rotation :

$$c_r = r\left(\frac{\theta_r}{\theta}\right)^2 \left[\frac{\sum_{l=0}^{\infty} l^2(l+1)^2(2l+1)\, e^{-l(l+1)\theta_r/\theta}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-l(l+1)\theta_r/\theta}} - \left(\frac{\sum_{l=0}^{\infty} l(l+1)(2l+1)\, e^{-l(l+1)\theta_r/\theta}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{-l(l+1)\theta_r/\theta}} \right)^2 \right] \qquad \text{(II,4)}$$

θ_r étant la température caractéristique de rotation ; lorsque $\theta \gg \theta_r$, ce qu'on peut admettre déjà pour $\theta \geqslant 5\,\theta_r$, on montre que :

$$E_r \to r\theta$$

et que la chaleur spécifique de rotation :

$$c_r \to r.$$

Pour des molécules non linéaires, on trouve que $c_r \to (3/2)r$:

c) les degrés de vibration intramoléculaire en nombre variable eux aussi, selon la complexité de la molécule, et quantifiés sur des énergies beaucoup plus grandes. Ils comportent de plus de l'énergie sous les deux formes : cinétique et potentielle. $\theta_s = \mathcal{N}h\nu/R$ étant la température caractéristique du degré vibratoire considéré, l'énergie de vibration est, par unité de masse :

$$E_s = r\theta_s \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{(\theta_s/\theta)} - 1}\right] \qquad \text{(II,5)}$$

et la chaleur spécifique de vibration

$$c_s = r(\theta_s/\theta)^2 \frac{e^{(\theta_s/\theta)}}{[e^{(\theta_s/\theta)} - 1]^2} = rF(\theta_s/\theta) \qquad \text{(II,6)}$$

$F(\theta_s/\theta)$ étant la fonction d'Einstein.

Cette chaleur spécifique de vibration commence à apparaître pour $\theta = \theta_s/10$ environ ; pour $\theta = \theta_s/2$, elle atteint 72 % de sa valeur maxima obtenue pratiquement pour $\theta = 2\theta_s$ où $c_s = r$ à 2 % près :

d) enfin, à des températures très différentes selon les gaz considérés, l'énergie électronique, puis l'énergie de dissociation de la molécule. θ_e étant la température caractéristique électronique, la variation d'énergie spécifique correspondant au passage de l'état électronique normal de poids statistique P_0 à un niveau supérieur de poids statistique P est donnée par

$$\Delta E_e = r\theta_e \frac{P\, e^{-\theta_e/\theta}}{P_0 + P\, e^{-\theta_e/\theta}}$$

D'où :

$$c_e = r\frac{P_0}{P} \frac{(\theta_e/\theta)^2\, e^{-\theta_e/\theta}}{[(P_0/P) + e^{-\theta_e/\theta}]^2}. \qquad \text{(II,7)}$$

Les interactions réciproques des différents degrés modifient leurs énergies en changeant les constantes moléculaires (moment d'inertie, force de rappel entre deux atomes, etc...). Pratiquement, on n'a guère à tenir compte que de l'interaction vibration-rotation.

Quelques remarques fondamentales ; les variables thermodynamiques p, θ, ne dépendent que de l'énergie de *translation* et traduisent son évolution indépendamment de celle des autres degrés de liberté. Une perturbation localisée, une compression par exemple, se transmet à l'ensemble par les chocs moléculaires ; mais chaque degré évolue pour son propre compte et les expressions (II,4), (II,6) et (II,7) se référant à la variable θ attachée à la translation seule, ne sont plus valables pendant le régime transitoire. Le gaz évolue en fonction du temps vers un nouvel état d'équilibre.

Pour fixer les ordres de grandeur, et en considérant chaque degré de liberté comme seul en cause, on admet que quelques dizaines de chocs sont nécessaires à une molécule pour prendre le nouvel état de translation, quelques milliers pour le nouvel état de rotation, quelque 10^4 à 10^6 pour la vibration, des nombres supérieurs encore pour l'énergie électronique ou la dissociation de la molécule.

Pratiquement et jusqu'au voisinage du zéro absolu, la redistribution de l'énergie de translation après une perturbation brusque se fait en un temps toujours négligeable. Pour les di et polyatomiques qui présentent une part d'énergie interne autre que de translation, nous devons envisager des déséquilibres énergétiques momentanés entre les différents degrés.

II,1,2. Nécessité d'admettre une nouvelle source d'irréversibilité. — II,1,2,1. *Échanges d'énergie entre degrés internes et externes.* — Définissons d'abord le vocabulaire : seront qualifiés d' « externes » tous les degrés de liberté dont — s'ils étaient seuls — l'énergie évoluerait, après une perturbation brusque, de façon pratiquement instantanée ; les degrés de liberté « internes » ont des variations plus lentes. Tous deux, cependant, contribuent à l'énergie interne au sens classique, contrairement à ce qu'un choix d'expression maintenant conventionnel peut faire penser.

Nous examinerons seulement, dans cet article, le cas très fréquent d'un gaz dont on pourra, après une perturbation, ne considérer qu'un seul degré de liberté interne ou qu'un seul groupe de degrés de liberté interne évoluant de façon identique. Pour les autres degrés, deux possibilités peuvent se présenter suivant la nature de la perturbation et celle du gaz : tous peuvent être considérés comme externes ; à côté des degrés externes et internes, certains restent dans le même état énergétique tout au long de l'évolution et n'interviennent pas, de ce fait, dans les échanges d'énergie. On peut les considérer comme « gelés » à la température initiale θ_0.

Nous désignerons par c_g la chaleur spécifique des degrés gelés, bien qu'elle n'intervienne pas, par hypothèse, dans l'évolution considérée, par c_i la chaleur spécifique du ou des degrés internes, par c_ε celle des degrés externes. θ désignera la température des degrés externes, θ_i sera, par convention, la température qu'aurait le gaz dont l'état de translation serait en équilibre avec l'état interne considéré. Il s'agit donc d'une température fictive parfois appelée température interne. Cette définition de θ_i pose toutefois une condition : hors de l'état d'équilibre, l'énergie interne E_i, le plus souvent égale à E_s, doit toujours être donnée par une formule telle que (II,5) où θ est simplement remplacé par θ_i. Certains auteurs définissent aussi l'énergie moyenne interne $E_i = h\nu Z$ par le nombre Z de quanta, par unité de masse, en réservant le terme de température à ce qui est accessible aux instruments de mesure : l'énergie de translation.

A titre d'exemple, considérons un gaz comportant évidemment trois degrés de translation obligatoirement « externes », des degrés de rotation et des degrés de vibration dont le retour à l'équilibre après une perturbation réclame un nombre de chocs beaucoup plus élevé. Nous devons distinguer deux cas :

a) les degrés de vibration sont les degrés « internes », les deux autres sont externes : il n'y a pas de degrés gelés. On a alors :

$$c_i = c_s \qquad c_\varepsilon = c_t + c_r \qquad c_g = 0 \qquad \text{(II,8)}$$

$$c_{\varepsilon+i} = c_t + c_r + c_s = c.$$

b) les degrés de vibration sont considérés comme « gelés », leur niveau d'énergie initial correspondant à θ_0. Les degrés de rotation sont les degrés « internes ». D'où :

$$c_i = c_r \qquad c_\varepsilon = c_t \qquad c_g = c_s(\theta_0) \qquad \text{(II,8 bis)}$$

$$c_{\varepsilon+i} = c_r + c_t \neq c.$$

Ces notations étant établies, supposons que l'énergie soit communiquée au gaz de façon instantanée, par exemple par une augmentation de pression, telle qu'au nouvel état d'équilibre le gaz soit défini par θ_f et p_f, le volume étant resté constant et plaçons-nous dans le cas où $c_g = 0$.

Les degrés de liberté internes, vibratoires en particulier, sont encore, du fait de leur inertie, dans l'état initial, immédiatement *après* la discontinuité au temps $t = 0$ (*fig.* 3).

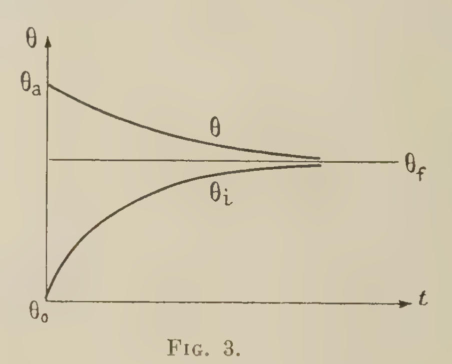


Fig. 3.

Supposons tout d'abord une variation $\theta_f - \theta_0$ suffisamment faible pour que les chaleurs spécifiques restent constantes. Au temps $t = 0$, le gaz ne reçoit plus d'énergie de l'extérieur ; supposé parfait, il a donc emmagasiné par unité de masse :

$$E = c(\theta_f - \theta_0). \qquad \text{(II,9)}$$

Seuls les degrés de translation, ou plus généralement « externes », ont pu « suivre » la perturbation et accroître leur énergie de $c(\theta_f - \theta_0)$. Pour revenir à l'état d'équilibre final où ils conservent l'accroissement d'énergie $c_\varepsilon(\theta_f - \theta_0)$, ils doivent donc communiquer aux degrés « internes » l'énergie $(c - c_\varepsilon)(\theta_f - \theta_0)$.

La température de translation, après une perturbation brusque, subit donc une discontinuité et croît à une valeur θ_a supérieure à la valeur statique θ_f et telle que :

$$\frac{\theta_a - \theta_0}{\theta_f - \theta_0} = \frac{c}{c_\varepsilon}. \qquad \text{(II,10)}$$

Par rapport à l'état d'équilibre, la vitesse quadratique moyenne est augmentée, le nombre de chocs aussi. La probabilité d'augmenter d'un quantum la vibration croît plus vite que celle de la

diminuer. Quant à Z, il croît de la valeur Z_0 à la valeur finale Z_f :

$$(Z_f - Z_0)\, h\nu = (c - c_\varepsilon)\,(\theta_f - \theta_0) = c_\varepsilon(\theta_a - \theta_f). \qquad (II,11)$$

L'énergie acquise par la vibration l'est donc au détriment des degrés externes qui ne sont pas plus en équilibre que les degrés internes, malgré leur aptitude à suivre rapidement les perturbations, puisqu'ils doivent toujours céder une partie de leur énergie tant que l'équilibre définitif n'est pas rétabli.

Pour une grande variation $\theta_f - \theta_0$, c, c_ε et c_i sont fonctions de θ et l'équation (II,11) est remplacée par :

$$h\nu\, dZ = c_\varepsilon\, d\theta \quad \text{soit} \quad h\nu[Z_f - Z_0] = \int_{\theta_f}^{\theta_a} c_\varepsilon\, d\theta. \qquad (II,12)$$

Les degrés « gelés » restant pendant toute l'évolution à la même température θ_0, le gaz est, après une perturbation brusque quelconque, composé de deux systèmes énergétiques : l'un, constitué par l'ensemble des énergies externes des molécules, est à la température θ, l'autre groupe les énergies internes à température θ_i, *non infiniment voisine de* θ. Des échanges ont lieu entre ces deux systèmes étroitement mêlés et caractérisent ici la croissance de l'entropie dans le rétablissement du nouvel état d'équilibre après la perturbation. C'est une source nouvelle d'irréversibilité.

Peut-on caractériser ces échanges d'une manière un peu plus quantitative et surtout plus générale ? La relation (II,12) ne s'appliquait qu'au cas des évolutions à volume constant. En supposant de petites variations pour garder c_ε et c_i constants, on peut admettre que la vitesse de l'évolution de température pour chacun des systèmes est, après la perturbation initiale, proportionnelle à la différence de leurs températures respectives, la « température » des degrés de liberté internes ayant déjà été définie.

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} \sim (\theta - \theta_i). \qquad (II,13)$$

D'où :

$$\frac{\partial E_i(\theta_i)}{\partial t} = \frac{1}{\tau}\,[E_i(\theta) - E_i(\theta_i)]. \qquad (II.14)$$

Pour une température θ_0 et une pression p_0 données, τ est une constante dont nous préciserons ultérieurement la signification.

Cette formule (II,14), qui nous est suggérée ici par une méthode inductive, est fondamentale quels que soient les échanges d'énergie dont on étudie l'équilibre : rotation, vibration, dissociation. En se limitant à la vibration dans les diatomiques, on l'établit en toute rigueur, même dans le cas où c_i et c_ε sont variables avec θ : c'est (II,13) qui constitue alors un cas particulier de (II,14) pour c_i et c_ε constants.

II,1,2,2. *La similitude avec le rayonnement.* — Nous avons trouvé en (I,37), pour équation de départ du rayonnement, une forme identique à (II,13 *bis*) où la constante τ apparaît comme l'inverse d'un coefficient de rayonnement, donc comme un temps : le temps de relaxation du gaz considéré. Le problème actuel est seulement un peu plus complexe : alors que ne figurait au second membre de (I,37) que la différence entre la température du système et une constante, on a, en (II,13 *bis*) une variable supplémentaire : θ, au lieu de la température constante θ_0.

Exprimons que les échanges entre les degrés de liberté externes et internes sont adiabatiques :

$$dQ = dQ_\varepsilon + dQ_i = dQ_\varepsilon + c_i\, d\theta_i = 0 \qquad (II,15)$$

et en première approximation pour $(\theta - \theta_i)$ petit :

$$dQ_\varepsilon = c_\varepsilon\, d\theta + \theta \frac{\alpha_p}{\chi_\theta}\, dv \qquad (II,16)$$

équation valable en fait seulement pour une transformation rigoureusement réversible. Il vient :

$$c_\varepsilon \frac{d\theta}{dt} + \theta \frac{\alpha_p}{\chi_\theta}\frac{dv}{dt} + c_i \frac{d\theta_i}{dt} = 0. \qquad (II,17)$$

En éliminant θ_i entre (II,17) et (II,14) :

$$c_\varepsilon \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\alpha_p}{\chi_\theta}\,\theta\,\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{1}{\tau}(c_\varepsilon + c_i)\frac{d\theta}{dt} + \frac{\alpha_p}{\chi_\theta}\frac{dv}{dt}\left(\frac{d\theta}{dt} + \frac{1}{\tau}\theta\right) = 0. \qquad (II,18)$$

A l'aide de (I,26), passons des variables θ, v, aux variables p, v, en remarquant que :

$$\frac{1}{\chi_{s_\varepsilon}} = \frac{1}{\chi_\theta}\left[1 + \frac{\theta\alpha_p^2\, v/\chi_\theta}{c_\varepsilon}\right] \qquad (II,19)$$

et que :

$$\frac{1}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} = \frac{1}{\chi_\theta}\left[1 + \frac{\theta\alpha_p^2\, v/\chi_\theta}{c_\varepsilon + c_i}\right] = \frac{1}{\chi_\theta}\left[1 + \frac{\theta\alpha_p^2\, v/\chi_\theta}{c_{\varepsilon+i}}\right]. \qquad (II,19\ bis)$$

$\chi_{s_{\varepsilon+i}}$ et $c_{\varepsilon+i}$ n'étant égaux respectivement à χ_s et à c du gaz considéré que si $c_\varepsilon = 0$.

On obtient :

$$c_\varepsilon \frac{\chi_\theta}{\alpha_p}\frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{c_\varepsilon}{v\alpha_p}\frac{\chi_\theta}{\chi_{s_\varepsilon}}\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{1}{v\alpha_p}\left[\frac{\alpha_p}{\chi_\theta} - \frac{c_\varepsilon}{v}\right]\left(\frac{dv}{dt}\right)^2 + \frac{1}{\tau}c_{\varepsilon+i}\frac{\chi_\theta}{\alpha_p}\frac{dp}{dt} + \frac{1}{\tau}\frac{c_{\varepsilon+i}}{v\,\alpha_p}\frac{\chi_\theta}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}\frac{dv}{dt} + \left(\frac{dv}{dt}\right)\left(\frac{dp}{dt}\right) = 0. \qquad (II,20)$$

En négligeant les termes en $(dv/dt)^2$ et $(dv/dt)\,(dp/dt)$, et en intégrant en t, il vient, en reprenant les notations :

$$p_e = p - p_0, \qquad v_e = v - v_0 :$$

$$c_\varepsilon \frac{dp_e}{dt} + \frac{c_\varepsilon}{v_0}\frac{1}{\chi_{s_\varepsilon}}\frac{dv_e}{dt} + \frac{1}{\tau}c_{\varepsilon+i}\, p_e + \frac{1}{\tau}\frac{c_{\varepsilon+i}}{v_0}\frac{1}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}\, v_e = 0 \qquad (II,21)$$

ou encore :

$$\frac{\dot{\rho}_e}{\rho_0} - \chi_{s_\varepsilon} \dot{p}_e + \omega_0 \left[\frac{\rho_e}{\rho_0} - \chi_{s_{\varepsilon+i}} p_e\right] = 0 \quad (II,22)$$

avec :

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau} \frac{C_{\varepsilon+i}}{C_\varepsilon}. \quad (II,22\ bis)$$

C'est l'équation (I,39) trouvée pour le rayonnement dans le premier article [a].

A ce stade, l'identité s'explique parfaitement, si on envisage les différents paramètres comme promoteurs d'une irréversibilité dont la cause, vue sous l'angle de la thermodynamique n'a plus aucune originalité spécifique. Les caractéristiques propres se retrouvent au niveau de la mécanique et leur examen permet de comprendre la plus grande similitude de la relaxation avec le rayonnement, plutôt qu'avec la viscosité ou la conduction.

Ces derniers processus font intervenir des gradients de vitesse ou de température respectivement, donc des caractéristiques géométriques qui dépendent des surfaces limites : le rayonnement comme la relaxation sont des processus « de masse » où l'évolution d'un élément de volume ne doit rien à celle de ses voisins. Évident pour le rayonnement, c'est là un caractère de la relaxation qui s'éclaircira quand nous examinerons les probabilités de transfert d'énergie par chocs.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons maintenant tenir compte de la relaxation pour expliquer les phénomènes expérimentaux qui en sont tributaires. Nous nous contenterons d'admettre τ comme une donnée expérimentale de même qu'on développe la théorie de la conduction, de la viscosité, du rayonnement, en admettant connus ξ, μ ou q.

Les déséquilibres énergétiques que nous venons de caractériser par un temps de relaxation τ créent des perturbations à l'échelle macroscopique sur trois phénomènes principaux : la propagation ultrasonore ; la structure des ondes de choc ; la constance d'entropie au cours d'une recompression rapide (tubes d'arrêt).

La première fournit des renseignements plus utilisables et permet de préciser les domaines relatifs où relaxation intramoléculaire et effets classiques doivent apparaître d'une manière tangible dans les mesures de dispersion et d'absorption.

Aussi l'examinerons-nous d'abord, réservant les autres pour un prochain article.

II,2. Effet de la relaxation sur la propagation ultrasonore. — Nous avons déjà établi que l'existence d'un temps de relaxation τ doit créer une absorption et une dispersion des ondes ultrasonores, puisque l'équation (II,14) et l'équation (I,37) sont identiques. La valeur de la vitesse $\mathcal{U}$ et de l'absorption α en fonction de la fréquence imposée et de τ s'obtiendront par un calcul analogue à celui développé paragraphe I,3 pour le rayonnement et appliqué ici à l'équation (II,22).

En supposant toujours des ondes planes de la forme (I,8), (II,22) s'écrit :

$$\frac{R_e}{\rho_0} j\omega - \chi_{s_\varepsilon} P_e\, j\omega + \omega_0 \left[\frac{R_e}{\rho_0} - \chi_{s_{\varepsilon+i}} P_e\right] = 0$$

et en tenant compte de (I,1) et (I,2) :

$$\frac{P_e}{R_e} = \frac{\omega^2}{K^2}.$$

Il vient alors :

$$\omega^2 \rho_0[\omega\chi_{s_\varepsilon} - j\omega_0 \chi_{s_{\varepsilon+i}}] = K^2[\omega - j\omega_0]. \quad (II,23)$$

Utilisons (I,16) pour trouver $\mathcal{U}$ et α à partir de (II,23) sans approximation (*) :

$$\mathcal{U}^2 = \frac{2\,\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}\,\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\dfrac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}\,\omega_0^2 + \chi_{s_\varepsilon}\,\omega^2}{\omega^2+\omega_0^2} + \left[\dfrac{\chi^2_{s_{\varepsilon+i}}\,\omega_0^2 + \chi^2_{s_\varepsilon}\,\omega^2}{\omega^2+\omega_0^2}\right]^{1/2}} \quad (II,24)$$

$$\alpha = \frac{\mathcal{U}}{2\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}}\,\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}\,\frac{\omega^2\,\omega_0}{\omega^2+\omega_0^2}.$$

(*) On trouve souvent des formules différentes pour $\mathcal{U}$ et α, telles que [7] :

$$\mathcal{U}^2 = \mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}\,\frac{1 + (\omega^2/\omega_0^2)}{1 + (\omega^2/\omega_0^2)\,(\chi_{s_\varepsilon}/\chi_{s_{\varepsilon+i}})} \quad (II,25)$$

$$\frac{\alpha\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega} = \frac{1}{2}\,\frac{\omega}{\omega_0}\,\frac{[1 - \chi_{s_\varepsilon}/\chi_{s_{\varepsilon+i}}]}{\left[1 + \dfrac{\omega^2}{\omega_0^2}\chi_{s_\varepsilon}/\chi_{s_{\varepsilon+i}}\right]^{1/2}\left[1 + \dfrac{\omega^2}{\omega_0^2}\right]^{1/2}} \quad (II,25\ bis)$$

ou encore [8] :

$$\mathcal{U}^2 = \mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}\,\frac{1 + \dfrac{\omega^2}{\omega_0^2}\chi_{s_\varepsilon}/\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{1 + \dfrac{\omega^2}{\omega_0^2}\chi^2_{s_\varepsilon}/\chi^2_{s_{\varepsilon+i}}} \quad (II,26)$$

$$\frac{\alpha\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega} = \frac{1}{2}\,\frac{\omega}{\omega_0}\,\frac{1 - \chi_{s_\varepsilon}/\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{1 + \dfrac{\omega^2}{\omega_0^2}\chi_{s_\varepsilon}/\chi_{s_{\varepsilon+i}}} \quad (II,26\ bis)$$

(II,26) s'écrit encore pour un gaz parfait :

$$\mathcal{U}^2 = \frac{R\theta_0}{M}\left[1 + R\,\frac{c_{\varepsilon+i} + c_\varepsilon\,\omega^2\,\tau^2}{c^2_{\varepsilon+i} + c^2_\varepsilon\,\omega^2\,\tau^2}\right]. \quad (II,26\ ter)$$

Les expressions (II,25) et (II,26) ne sont pas identiques ni égales à (II,24). Dans la première, on néglige $-\alpha^2/\omega^2$ devant $1/\mathcal{U}^2$, dans la seconde $+\,3\,\dfrac{\alpha^2}{\omega^2}$ devant $1/\mathcal{U}^2$. Par ailleurs, dans (II,25) et (II,26), $\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i} = 1/\rho_0\,\chi_{s_{\varepsilon+i}}$, $\chi_{s_{\varepsilon+i}}$ et $c_{\varepsilon+i}$ sont toujours remplacés par $\mathcal{U}_0$, χ_s et c, ce qui n'est valable que lorsque le gaz ne présente pas de degrés de liberté « gelés ». Il est préférable de s'en tenir au calcul rigoureux aboutissant à (II,24).

Lorsque $\omega \to 0$, soit $\omega \ll \omega_0$:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_{\varepsilon+i}\left[1 + \frac{1}{2}\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8}\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\left(\frac{\chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} + 1\right)^2\right] \qquad \text{(II,24 } bis\text{)}$$

$$\alpha = \frac{1}{2\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} \frac{\omega^2}{\omega_0} \left[1 - \frac{1}{2}\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8}\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\left(\frac{\chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} + 1\right)^2\right]$$

donc $\mathcal{U} \to \mathcal{U}_{\varepsilon+i}$ et $\alpha \to 0$.

Lorsque $\omega \to \infty$, soit $\omega \gg \omega_0$:

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_{\varepsilon+i}\left(\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\chi_{s_\varepsilon}}\right)^{1/2}\left[1 + \frac{1}{2}\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - \frac{1}{8}\frac{\omega_0^2}{\omega^2}\left(\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\chi_{s_\varepsilon}} + 1\right)^2\right] \qquad \text{(II,24 } ter\text{)}$$

$$\alpha = \frac{1}{2\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{(\chi_{s_{\varepsilon+i}}\chi_{s_\varepsilon})^{1/2}} \omega_0 \left[1 - \frac{1}{2}\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - \frac{1}{8}\frac{\omega_0^2}{\omega^2}\left(\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\chi_{s_\varepsilon}} + 1\right)^2\right]$$

donc

$$\mathcal{U} \to \left[\frac{1}{\rho_0 \chi_{s_\varepsilon}}\right]^{1/2} \quad \text{et} \quad \alpha \to \frac{1}{2\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{[\chi_{s_{\varepsilon+i}}\chi_{s_\varepsilon}]^{1/2}} \omega_0.$$

La vitesse tend donc vers celle correspondant à un gaz sans aucun degré interne et de même densité. Ceci explique la notation $\chi_{s\infty}$ très souvent employée à la place de χ_{s_ε}.

Le tableau I, comme le tableau II du 1er article [a] dans le cas de la viscosité, de la conduction et du rayonnement, résume les expressions de $\mathcal{U}$, de α et leurs valeurs limites.

TABLEAU I

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau}\frac{C_{\varepsilon+i}}{C_\varepsilon}$$

	α	$\mathcal{U}^2$
	$\frac{\mathcal{U}}{2\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}} \frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} \frac{\omega^2\omega_0}{\omega^2 + \omega_0^2}$	$\dfrac{2\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}\omega_0^2 + \chi_{s_\varepsilon}\omega^2}{\omega^2+\omega_0^2} + \left[\frac{\chi^2_{s_{\varepsilon+i}}\omega_0^2 + \chi^2_{s_\varepsilon}\omega^2}{\omega^2+\omega_0^2}\right]^{1/2}}$
$\omega \ll \omega_0$	$\frac{1}{2\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} \frac{\omega^2}{\omega_0}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8}\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\left(\frac{\chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} + 1\right)^2\right]$	$\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}\left[1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{4}\frac{\omega^2}{\omega_0^2}\left(\frac{\chi_{s_\varepsilon}}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}} + 1\right)^2\right]$
$\omega \gg \omega_0$	$\frac{1}{2\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{(\chi_{s_{\varepsilon+i}}\chi_{s_\varepsilon})^{1/2}} \omega_0\left[1 - \frac{1}{2}\frac{\omega_0^2}{\omega^2} - \frac{1}{8}\frac{\omega_0^2}{\omega^2}\left(\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\chi_{s_\varepsilon}} + 1\right)^2\right]$	$\mathcal{U}^2_{\varepsilon+i}\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\chi_{s_\varepsilon}}\left[1 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2} - \frac{1}{4}\frac{\omega_0^2}{\omega^2}\left(\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}}}{\chi_{s_\varepsilon}} + 1\right)^2\right]$

$\omega \to 0$			$\omega \to \infty$		
α	$2\alpha\lambda$	$\mathcal{U}$	α	$2\alpha\lambda$	$\mathcal{U}$
0	0	$\mathcal{U}_{\varepsilon+i} = \left(\frac{1}{\rho_0\chi_{s_{\varepsilon+i}}}\right)^{1/2}$	$\frac{1}{2}\frac{\omega_0}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}\frac{\chi_{s_{\varepsilon+i}} - \chi_{s_\varepsilon}}{(\chi_{s_{\varepsilon+i}}\chi_{s_\varepsilon})^{1/2}}$	0	$\mathcal{U}_\varepsilon = \left[\frac{1}{\rho_0\chi_{s_\varepsilon}}\right]^{1/2}$

L'examen des calculs ci-dessus suscite un certain nombre de remarques.

1° On donne parfois dans la littérature la vitesse sous la forme :

$$\mathcal{U}^2 = \frac{1}{\rho_0\chi_s(\omega)}$$

par analogie avec :

$$\mathcal{U}_0^2 = \frac{1}{\rho_0\chi_s}$$

définissant ainsi un coefficient $\chi_s(\omega)$ tel que, d'après (II,24) :

$$\frac{1}{\chi_s(\omega)} = \frac{2(\omega^2 + \omega_0^2)}{\chi_{s_{\varepsilon+i}}\omega_0^2 + \chi_{s_\varepsilon}\omega^2 + (\chi^2_{s_{\varepsilon+i}}\omega_0^2 + \chi^2_{s_\varepsilon}\omega^2)^{1/2}(\omega_0^2 + \omega^2)^{1/2}}$$

et, de là, une chaleur spécifique $c(\omega)$ reliée à $\chi_s(\omega)$ par une relation de la forme (II,19). Pour le gaz parfait, $\mathcal{U}$ est alors donné par :

$$\mathcal{U}^2 = \frac{R\theta_0}{M}\left(1 + \frac{R}{Mc(\omega)}\right).$$

Cette notation porte à des confusions. Nous reportant à la définition des chaleurs spécifiques et considérant le gaz, hors de l'état d'équilibre, caractérisé par les trois températures θ, θ_i et θ_0 des degrés externes, internes et gelés, nous savons que la quantité de chaleur à fournir à l'unité de masse pour élever sa température de 1° est

$$c_\varepsilon(\theta) + c_i(\theta_i) + c_g(\theta_0)$$

et non $c(\omega)$ de la formule ci-dessus. Les coefficients $\chi_s(\omega)$ et $c(\omega)$ ainsi introduits sont donc des coefficients fictifs ne correspondant respectivement ni à un coefficient isentropique, ni à une chaleur spécifique. La véritable valeur de ces derniers doit se déterminer au cours d'évolutions *réversibles* ce qui n'est pas le cas ici. Les χ_s et les c, C, γ que nous considérons sont toujours attenants à des évolutions réversibles et à des gaz en état d'équilibre intramoléculaire ; les indices tels que ε, i, ε + i, indiquent quelle fraction de l'état énergétique de la molécule on considère et les parenthèses sont relatives aux températures correspondantes.

2° On trouve souvent les courbes d'absorption et de dispersion portées en fonction de ω/p_0. Cela implique que τ soit inversement proportionnel au nombre de chocs, donc à p_0, ω/p_0 est alors un paramètre de similitude, comme nous avons déjà trouvé qu'il l'était pour la viscosité et la conduction. La théorie développée par Landau-Teller [9] montre en effet que :

$$\tau \sim e^{K\theta^{-1/3}}/P_0 \qquad (II,27)$$

mais cette formule est discutable et n'est pas parfaitement vérifiée. En fait, elle peut cependant être adoptée en ce qui concerne la pression, mais ne doit pas être systématiquement utilisée pour les variations de θ.

3° Les coefficients α_p et χ_θ sont supposés dépendre uniquement de l'état de translation, c'est-à-dire des variables p, θ, toujours voisines de p_0, θ_0 et non de l'état interne ; autrement dit, χ_θ et α_p sont indépendants de ω ; dans (II,19 *bis*) et (II,19) les χ_θ et α_p sont identiques, alors que la première relie $\chi_{s_{\varepsilon+i}}$ à $c_{\varepsilon+i}$ (valeurs d'équilibre si $c_\varepsilon = 0$) et la seconde χ_{s_ε} à c_ε, valeurs où les degrés de liberté internes sont eux mêmes supposés « gelés ». Dans (II,16) enfin, α_p et χ_θ sont relatifs au gaz réel dans l'état transitoire (température externe θ, interne θ_i avec $\theta \neq \theta_i$).

4° On a toujours supposé un intervalle de température $\theta_f - \theta_0$ suffisamment faible pour que reste ainsi légitime l'approximation qui consiste à laisser c_i, c_ε, c constants pendant toute l'évolution. Cette condition est toujours réalisée lorsqu'on soumet le gaz à des ondes ultrasonores. Il n'en est pas toujours ainsi dans le régime transitoire isolé créé dans un gaz par la propagation d'une onde de choc.

II,3. **Confrontation expérimentale.** — II,3,1. LE PARAMÈTRE τ : LES DIFFÉRENTS TYPES DE RELAXATION. — Comme pour la théorie classique des effets visqueux et conductifs, on peut maintenant chercher par l'expérience les vérifications des relations théoriques entre l'existence de la relaxation et la propagation.

Mais deux raisons principales rendent ici la tâche beaucoup plus délicate :

— les valeurs numériques de μ et de ξ, coefficients de viscosité et de conduction respectivement, ne posent aucun problème. La théorie cinétique, des expériences multiples et sûres les donnent sans difficulté.

Le paramètre τ que nous devons expliciter ici est bien fourni par la théorie cinétique et la mécanique quantique, mais les résultats ne sont pas suffisamment sûrs même pour les diatomiques. Quant aux méthodes de mesure, il n'y en a guère que trois que nous avons signalées, ou leurs variantes. Naturellement, on peut en utiliser une pour la détermination numérique de τ et adopter la valeur ainsi obtenue pour la vérification des formules du paragraphe II,2. Malheureusement, les domaines de température et de pression où l'une quelconque d'entre elles permet une mesure numérique ne recouvrent pas ceux des deux autres. L'extrapolation de τ en fonction de θ peut certes se faire par (II,27) mais pour de faibles variations seulement :

— une autre difficulté vient de la sensibilité de τ à l'état de pureté du gaz étudié. Des taux catalytiques de vapeur d'eau ou d'ammoniaque par exemple suffisent pour créer des divergences de l'ordre d'un facteur 10 entre les valeurs de τ acquises par le même processus expérimental, mais par des auteurs différents. On doit en conclure que les chocs entre une molécule de gaz et une d'eau ont, pour l'activation ou la désactivation des énergies internes intramoléculaires, l'efficacité de 500 à 1 000 chocs ordinaires.

Ces deux particularités nous permettent de séparer les résultats expérimentaux d'origine fondamentalement différente et d'exposer ici tout ce qui vient de la propagation ultrasonore avant de traiter l'onde de choc et le tube d'impact.

Pratiquement, nous limiterons les vérifications au cas des diatomiques pour lesquels les relations du paragraphe II,2 ont le plus de chance de s'adapter. Considérons donc des conditions de température et des gaz tels que soient excités simultanément, avec les degrés de translation, les degrés de rotation, de vibration et les niveaux électroniques (tableau II) et admettons des temps de relaxation correspondants τ_r, τ_s, τ_e tels que

$$\tau_r \ll \tau_s \ll \tau_e$$

de telle sorte qu'on peut admettre comme « interne » un seul degré de liberté à la fois, les autres étant soit « externes » et ayant alors instantanément suivi la variation imposée, soit au contraire « gelés » sur la température initiale θ_0. C'est du reste l'hypothèse sur laquelle sont fondées les théories développées en II,2.

Différents types de relaxation peuvent être mis en évidence :

TABLEAU II

Gaz	Masse moléculaire en g	Température critique θ_c en °K	Pression critique p_c en atm.	Température caractéristique en °K de rotation θ_r	de vibration θ_s	électronique θ_e	Poids statistique des niveaux électroniques
—	—	—	—	—	—	—	—
H_2	2,016	33,3	12,8	85	6 130	1 niveau	
D_2	4,027			42	4 211		
O_2	32,000	154,4	49,7	2,0	2 224	11 300	$P = 2$
						18 500	$P = 1$
							$P_0 = 3$
N_2	28,016	126,1	33,5	2,8	3 350	1 niveau	
NO	30,008	179,1	65	2,3	2 705	172	$P = 2$
							$P_0 = 2$
CO	28,00	134,1	35	2,6	3 085	1 niveau	
Cl_2	70,914	417,2	76,1	0,35	800	1 niveau	

a) *Relaxation de rotation :* la seule que peuvent présenter tous les diatomiques à température ordinaire (tableau II).

Degré externe à température θ : translation :

$$\varepsilon = t, \qquad c_\varepsilon = c_t.$$

Degré interne à température θ_i : rotation :

$$i = r, \qquad c_i = c_r.$$

Degrés gelés à température θ_0 : vibration et niveaux électroniques : $g = s + e$, $c_g = c_s + c_e$.

$$c_{\varepsilon+i} = c_t + c_r$$
$$c_{\varepsilon+i} = c, \text{ si } c_s + c_e = 0.$$

b) *Relaxation de vibration :* présentée par certains diatomiques tels que O_2 et surtout Cl_2 à température ordinaire (tableau II).

Degrés externes (θ) : translation et rotation :

$$\varepsilon = t + r, \qquad c_\varepsilon = c_t + c_r.$$

Degré interne (θ_i) : vibration : $i = s$, $c_i = c_s$.

Degré gelé (θ_0) : niveaux électroniques : $g = e$, $c_g = c_e$.

$$c_{\varepsilon+i} = c_t + c_r + c_s$$
$$c_{\varepsilon+i} = c \text{ si } c_e = 0.$$

c) *Relaxation due aux niveaux électroniques :* réservée aux diatomiques présentant plusieurs niveaux électroniques (tableau II).

Degrés externes (θ) : translation, rotation et vibration

$$\varepsilon = t + r + s, \qquad c_\varepsilon = c_t + c_r + c_s.$$

Degré interne (θ_i) : niveaux électroniques : $i = e$, $c_i = c_e$.

Aucun degré gelé à température θ_0 : $c_g = 0$.

$$c_{\varepsilon+i} = c_t + c_r + c_s + c_e = c.$$

Ce dernier phénomène est très mal étudié et τ_e n'est pas toujours supérieur à τ_s et τ_r, e doit être alors considéré comme degré externe. Par ailleurs, les différents degrés de liberté (tableau II) ayant des températures caractéristiques très éloignées les unes des autres, il est rare qu'à la température θ_0, ils soient tous simultanément excités. Il en résulte que, dans le schéma envisagé ci-dessus, s, e, ou même les deux peuvent ne pas intervenir (cas de H_2 à température ordinaire).

Le domaine d'emploi des ondes ultrasonores permet la mise en évidence des différents types de relaxation signalés ci-dessous et nous effectuerons la confrontation expérimentale sur les diatomiques comme suit : les relations (II,24) étant admises et τ déterminé à partir de quelques mesures de $\mathfrak{U}$ et de α, les courbes théoriques $\mathfrak{U}(\omega/p_0)$ et $\alpha(\omega/p_0)$ devraient coïncider sur toute l'échelle ω/p_0 avec les mesures expérimentales. Pour effectuer cette comparaison, il faut aussi tenir compte des effets dus à la viscosité et à la conduction étudiés dans l'article I [a].

II,3,2. Sommation et comparaison des effets dus a la viscosité, a la conduction et a la relaxation. — Les formules (I,32), (I,35) et (I,36) se sont trouvées correctement vérifiées sur les monoatomiques. Nous pouvons donc les étendre ici aux diatomiques en distinguant les domaines suivants de validité :

$\omega/\omega_v \leqslant 0,05$, $\mathfrak{U}$ et α donnés par (I,32 *ter*)

$0,05 \leqslant \omega/\omega_v \leqslant 0,2$, $\mathfrak{U}$ et α donnés par (I,32)

$0,2 \leqslant \omega/\omega_v \leqslant 2,5$, $\mathfrak{U}$ et α donnés par une équation type (I,35) ou (I,36)

avec :

$$\omega_v = \frac{3}{4\chi_{s_{\varepsilon+i}}\,\mu}. \tag{II,28}$$

Pour $\omega/\omega_v > 25$, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen Λ devient nettement supérieur à $\lambda_0 = \mathfrak{U}_0 2\pi/\omega$, soit $\Lambda/\lambda_0 > 4$, Sessler et Meyer [5] indiquent une théorie permettant de calculer approximativement les valeurs limites de $(\mathfrak{U} - \mathfrak{U}_{\varepsilon+i})/\mathfrak{U}_{\varepsilon+i}$ et de $\alpha\mathfrak{U}_{\varepsilon+i}/\omega$ qui, si les théories classiques restaient valables, devraient tendre respectivement vers l'infini et vers zéro (tableau II, article I). D'après [5], désignant par $\mathfrak{U}_L$ et α_L les valeurs limites de $\mathfrak{U}$ et de α pour

T.

Gaz	θ° °C	Viscosité		Conduction	
		$\mu \times 10^{+7}$ dyne s/cm²	$\frac{\omega_v}{p_0}$ C. G. S.	$\xi \times 10^{+7}$ en cal. cm/s degré	$\frac{\omega_c}{p_0}$ C. G. S.
H_2	25	878	12 027	4 350	11 010
D_2	15	1 197	8 759	2 813	8 608
O_2	30	2 087	5 017	620	4 902
	40				
	20				
	20				
N_2	29	1 866	5 619	630	5 516
	20				
	20				
NO	20	1 896	5 514	603	5 413
	20	»	»	»	»
CO	20	1 745	6 017	584	5 955
	1 000	4 800	2 062	1 837	2 104
Cl_2	20	1 296	7 708	192	7 812
	142	1 832	5 356	282	5 520

* τ_e calculé en admettant $c_\varepsilon = c_t + c_r$, $c_i = c_e$, $c_g = c_s$, $c_{\varepsilon+i} = c_t + c_r + c_e = c - c_s$.

** τ_r calculé à partir des mesures de Van Itterbeek et Mariens [18] en admettant la valeur trouvée par Bender [17] pour τ_s de vibr

$\omega/\omega_v > 25$, on trouve que, pour des gaz supposés parfaits :

$$(\mathcal{U}_L - \mathcal{U}_{\varepsilon+i})/\mathcal{U}_{\varepsilon+i} \# (2{,}76 - \sqrt{\gamma_{\varepsilon+i}})/\sqrt{\gamma_{\varepsilon+i}} \quad \text{(II,29)}$$

$$\alpha_L \mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega \# 0{,}214 \sqrt{\gamma_{\varepsilon+i}}$$

ce qui, pour des diatomiques à température ordinaire, conduit à :

$$(\mathcal{U}_L - \mathcal{U}_{\varepsilon+i})/\mathcal{U}_{\varepsilon+i} \# 1{,}34$$

$$\alpha_L \mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega \# 0{,}252. \quad \text{(II,30)}$$

Pour ajouter aux effets visqueux et conductifs les effets de la relaxation, remarquons (tableau III) que les domaines d'absorption et de dispersion maxima, dus à la viscosité et à la conduction d'une part et à la relaxation d'autre part, sont différents. L'un des effets est donc toujours petit devant l'autre. Désignons par $\mathcal{U}_1$, α_1, et par $\mathcal{U}_2$, α_2, la vitesse et le coefficient d'absorption obtenus en tenant compte d'un seul effet perturbateur à la fois : par exemple l'effet 1 est l'ensemble viscosité-conduction ; en ce cas $\mathcal{U}_1 = \mathcal{U}_{cv}$, $\alpha_1 = \alpha_{cv}$ et l'effet 2, la relaxation ; $\mathcal{U}_2 = \mathcal{U}_\rho$, $\alpha_2 = \alpha_\rho$. La vitesse $\mathcal{U}$ et l'absorption α totales sont données par :

$$\frac{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}} = \frac{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_1}\frac{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_2} - \frac{\alpha_1 \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}\frac{\alpha_2 \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}$$

$$\frac{\alpha \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega} = \frac{\alpha_1 \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}\frac{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_2} + \frac{\alpha_2 \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}\frac{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_1}. \quad \text{(II,31)}$$

Lorsque ω_0 devient voisin de ω_v au lieu de lui être très nettement inférieur (tableau III), il est intéressant de comparer, pour un même ω/p_0, les valeurs relatives des quantités $\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\mathcal{U}_{\varepsilon+i}$, $\alpha_{cv}\mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega$ et $(\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{\varepsilon+i})/\mathcal{U}_{\varepsilon+i}$, $\alpha_\rho \mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega$. On détermine alors la valeur de ω/p_0 à partir de laquelle le phénomène de relaxation est masqué par celui prépondérant de viscosité et de conduction. Utilisant pour ce calcul d'ordre de grandeur les formules approchées (I,18), (I,31) et (II,31) appliquées au cas où l'effet 1 est la viscosité et l'effet 2

III

Relaxation					
Rotation		Vibration		Électronique	
τ_r en s à 1 atm.	$\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_r$ C. G. S.	τ_s en s à 1 atm.	$\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_s$ C. G. S.	τ_e en s à 1 atm.	$\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_e$ C. G. S.
4.10^{-8} [10]	62,8				
1.10^{-8} [14]	152,7				
2.10^{-9} [12]	296	# $3,5.10^{-3}$ [11]	# 3.10^{-4}		
2.10^{-9} [12 *bis*]	710				
9.10^{-10} [13]	3 100				
2.10^{-10} [13 *bis*]	2 920				
2.10^{-9} [15]	1 270	$> 0,5.10^{-4}$ [16]	$< 0,02$		
8.10^{-10} [13]	3 170				
8.10^{-10} [13 *bis*]	3 170				
				$0,8.10^{-6}$* [17]	2,6
5.10^{-10} [17 *bis*]	2 350	$4,0.10^{-7}$ [17 *bis*]	2,5	$2,5.10^{-9}$* [17 *bis*]	820
7.10^{-9}** [18]	228	$1,7.10^{-7}$ [17]	5,9		
		10^{-5} [19]	0,12		
		$4,2.10^{-6}$ [20]	0,28		
		$1,6.10^{-6}$ [20]	0,78		

la conduction, on peut écrire, en se limitant aux termes du second ordre :

$$\frac{\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} = \frac{3}{8}\frac{\omega^2}{\omega_v^2} - \frac{(\gamma_{\varepsilon+i} - 1)}{2}\frac{\omega^2}{\omega_c^2}$$
$$\frac{\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega} = \frac{1}{2}\,\omega\left[\frac{1}{\omega_v} + \frac{\gamma_{\varepsilon+i} - 1}{\omega_c}\right]. \qquad (II,32)$$

Mais, d'après la théorie cinétique, pour des gaz parfaits :

$$\xi = \frac{1}{4}\,[9\gamma - 5]\,\mu c \qquad (II,33)$$

d'où :

$$\frac{\omega_c}{\omega_v} = \frac{16}{3}\frac{\gamma}{9\gamma - 5}. \qquad (II,34)$$

expression toujours très voisine de 1.

Par conséquent, (II,32) conduit à :

$$\frac{\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \# \frac{1}{2}\left[\frac{7}{4} - \gamma_{\varepsilon+i}\right]\frac{\omega^2}{\omega_v^2}$$
$$\frac{\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega} \# \frac{\gamma_{\varepsilon+i}}{2}\frac{\omega}{\omega_v}. \qquad (II,35)$$

Pour $\omega/\omega_v \ll 1$, ces expressions montrent la croissance de $(\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{\varepsilon+i})/\mathcal{U}_{\varepsilon+i}$ et de $\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega$ en fonction de ω/ω_v.

Quant aux bandes de dispersion et d'absorption provoquées par le phénomène de relaxation, elles sont situées dans les domaines suivants :

$$3/10 \leqslant \omega/\omega_0 \leqslant 5\,;$$

$(\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{\varepsilon+i})/\mathcal{U}_{\varepsilon+i}$ passe d'une valeur voisine de zéro à sa valeur maxima :

$$\left(\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}\right)_{max} = \left(\frac{\gamma_\varepsilon}{\gamma_{\varepsilon+i}}\right)^{1/2} - 1 \qquad (II,36)$$

atteinte théoriquement pour $\omega \to \infty$, pratiquement pour $\omega/\omega_0 \# 5$.

$$1/10 \leqslant \omega/\omega_0 \leqslant 10\,;$$

$\alpha_\rho\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega$, d'après la formule simplifiée (II,26 *bis*), négligeable aux bornes de ce domaine, passe par un maximum :

$$\left(\frac{\alpha_\rho\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}\right)_{max} = \frac{1}{4}\left(\frac{\gamma_{\varepsilon+i}}{\gamma_\varepsilon}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma_\varepsilon}{\gamma_{\varepsilon+i}} - 1\right) \qquad (II,37)$$

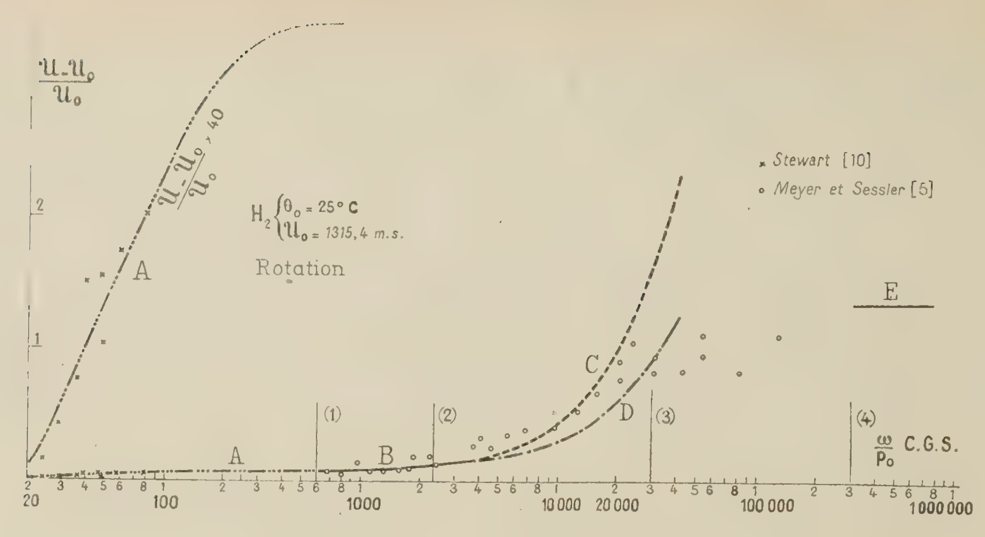


Fig. 4. — *Dispersion pour* H_2.

Courbes théoriques :

Viscosité : $\frac{\omega_v}{p_0} = 12\ 027$ C. G. S.

Relaxation de rotation : $\frac{\omega_M}{p_0} = 62{,}8$ C. G. S.

A : Équation (II,26).

B : Équations (I,32), (II,26) et (II,31).

C : Équations (I,35, transposée aux diatomiques), (II,26) et (II,31).

D : Équations (I,36, transposée aux diatomiques), (II,26) et (II,31).

E : $\frac{\mathcal{U}_L - \mathcal{U}_0}{\mathcal{U}_0}$: Équation (II,30).

Domaine de validité des théories classiques :

(1) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32 *ter*).
(2) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32).
(3) Limite supérieure d'emploi des équations type (I,35) ou (I,36).
(4) Limite inférieure d'emploi des équations (II,30).

pour :

$$\omega/\omega_0 = (\gamma_\varepsilon/\gamma_{\varepsilon+i})^{1/2}.$$

C'est pourquoi on pose généralement :

$$\omega_M = \omega_0(\gamma_\varepsilon/\gamma_{\varepsilon+i})^{1/2}. \qquad \text{(II,38)}$$

Égalant les expressions (II,35) et (II,36 et 37), on obtient la valeur de ω/ω_v à partir de laquelle l'effet de viscosité-conduction commence à être supérieur à celui de relaxation. Dans le cas des diatomiques, à température ordinaire, d'après les valeurs de ω_v et de ω_0 (tableau III), cette comparaison ne présente un intérêt que pour la relaxation de rotation (pour les autres types de relaxation, $\omega_0 \ll \omega_v$). On parvient, dans ces conditions, aux valeurs numériques suivantes :

$$\frac{\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}} \geqslant \left[\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}\right]_{max} \quad \text{pour } \omega/\omega_v \geqslant 0{,}7$$

$$\text{(II,39)}$$

$$\frac{\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega} \geqslant \left(\frac{\alpha_\rho\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}\right)_{max} \quad \text{pour } \omega/\omega_v \geqslant 0{,}06.$$

Pour que les méthodes ultrasonores permettent des déterminations précises de τ, il faut donc que :

$$\omega_v/\omega_0 \geqslant 7\ ;\quad 5 \geqslant \omega/\omega_0 \geqslant 3/10 \text{ pour la dispersion} \qquad \text{(II,40)}$$

$$\omega_v/\omega_0 \geqslant 18\ ;\ 10 \geqslant \omega/\omega_0 \geqslant 1/10 \text{ pour l'absorption.}$$

II,3,3. Résultats expérimentaux et théoriques pour les diatomiques. — Le tableau III est établi à partir des mesures de $\mathcal{U}$ et de α effectuées par plusieurs auteurs. On a adopté les résultats les plus probables pour comparer (ω_v/p), (ω_c/p) et (ω_M/p) (II,38) en se limitant aux diatomiques courants. Les valeurs de $[(\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{\varepsilon+i})/\mathcal{U}_{\varepsilon+i}]_{max}$ et de $(\alpha_\rho\,\mathcal{U}_{\varepsilon+i}/\omega)_{max}$ ont été calculées (tableau IV) pour les différents types de relaxation. L'examen de ces tableaux suggère plusieurs remarques :

— Le nombre des données sur τ est très restreint ; pour la relaxation de rotation, dont les

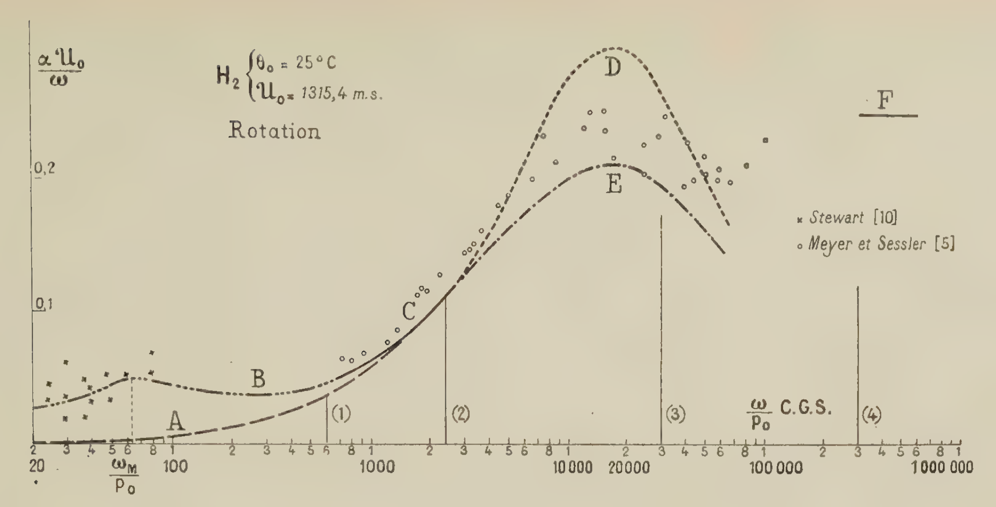


FIG. 5. — *Absorption pour* H_2.

Courbes théoriques :

Viscosité : $\frac{\omega_v}{p_0} = 12\ 027$ C. G. S.

Relaxation de rotation : $\frac{\omega_M}{p_0} = 62{,}8$ C. G. S.

A : $\frac{\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_0}{\omega}$: Équation (I,32).

B : Équations (I,32 *ter*), (II,26 *bis*) et (II,31).

C : Équations (I,32), (II,26 *bis*) et (II,31).

D : Équations (I,35, transposée aux diatomiques), (II,26 *bis*) et (II,31).

E : Équations (I,36, transposée aux diatomiques), (II,26 *bis*) et (II,31).

F : $\frac{\alpha_L\,\mathcal{U}_0}{\omega}$: Équation (II,30).

Domaine de validité des théories classiques :

(1) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32 *ter*).
(2) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32)
(3) Limite supérieure d'emploi des équations type (I,35) ou (I,36).
(4) Limite inférieure d'emploi des équations (II,30).

effets sont quantitativement les plus importants, les mesures sont limitées à H_2, D_2, O_2, N_2 et CO. Pour la relaxation électronique, avant des travaux récents sur NO [17 *bis*], il n'existait qu'une détermination, assez incertaine du reste, de τ_e [17] ; il n'y a aucune donnée pour O_2 à haute température.

— Les divergences entre deux résultats d'origine différente sont généralement, pour τ, de l'ordre d'une puissance de 10, parfois plus ; les valeurs étant ramenées à température ordinaire par (II,27), le temps de relaxation de CO passe, suivant les auteurs, de :

$$\tau_s = 1{,}7 . 10^{-7} \text{ s [17] à } \tau_s \# 10^{-3} \text{ s [19].}$$

Malgré la possibilité d'une précision plus grande pour la rotation (tableau IV), nous constatons cette même incertitude sur τ_r pour N_2 et O_2 (voir également *fig.* 6 et 7).

— D'une façon générale, on trouve que, à température et pression données, τ est, pour chaque type de relaxation, d'autant plus grand que la température caractéristique correspondante est elle-même plus grande :

$$\theta_r,\ \tau_r \text{ pour } H_2 > \theta_r,\ \tau_r \text{ pour } D_2 > \theta_r,\ \tau_r \text{ pour } O_2, N_2, CO$$

$$\theta_s,\ \tau_s \text{ pour } O_2 > \theta_s,\ \tau_s \text{ pour } Cl_2.$$

Toutefois, les résultats sont souvent imprécis ou incohérents pour la vibration. Des expériences plus récentes d'onde de choc ont donné, pour N_2 à température ordinaire, un temps de relaxation impossible à atteindre par les méthodes ultrasonores :

$$\tau_s \# 10^{-1} \text{ s à 1 atm.}$$

et, par conséquent, θ_s, τ_s pour $N_2 > \theta_s$, τ_s pour O_2.

Si on adopte la règle ci-dessus, on devrait être conduit pour CO à :

$$\theta_s,\ \tau_s \text{ pour } N_2 > \theta_s,\ \tau_s \text{ pour CO} > \theta_s,\ \tau_s \text{ pour } O_2,$$

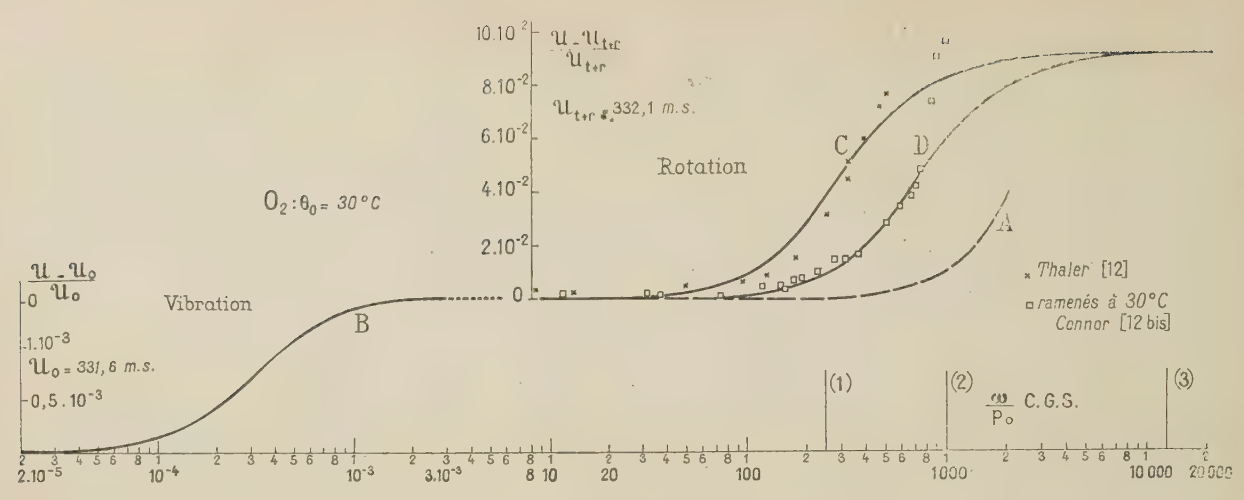


Fig. 6. — *Dispersion pour* O_2.

Courbes théoriques :

Viscosité : $\frac{\omega_v}{p_0} = 5\,017$ C. G. S.

A : $\frac{\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{t+r}}{\mathcal{U}_{t+r}}$, équation (I,32).

Relaxation de vibration : $\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_s = 31 \, . \, 10^{-4}$ C. G. S.

B : $\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_0}{\mathcal{U}_0}$ pour $\frac{\omega}{p_0} < 3 \, . \, 10^{-3}$ C. G. S. : Équation (II,26).

Relaxation de rotation : $\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_r = 296$ C. G. S. Thaler [12].

C : $\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{t+r}}{\mathcal{U}_{t+r}}$ pour $\frac{\omega}{p_0} > 8$ C. G. S. : Équation (II,26).

$\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_r \# 680$ C. G. S. : Connor [12 *bis*].

D : $\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{t+r}}{\mathcal{U}_{t+r}}$ pour $\frac{\omega}{p_0} > 8$ C. G. S. : Équation (II,26).

Domaine de validité des théories classiques :

(1) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32 *ter*).
(2) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32).
(3) Limite supérieure d'emploi des équations type (I,35) ou (I,36).

TABLEAU IV

Gaz	θ_0 en °C	Valeur de $\left(\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\mathcal{U}_{\varepsilon+i}}\right)_{max}$ — Rotation $\left(\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{t+r}}{\mathcal{U}_{t+r}}\right)_{max} \times 10^5$	Vibration $\left(\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_0}{\mathcal{U}_0}\right)_{max} \times 10^5$	Électronique $\left(\frac{\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{t+r+e}}{\mathcal{U}_{t+r+e}}\right)_{max} \times 10^5$	Valeur de $\left(\frac{\alpha_\rho \mathcal{U}_{\varepsilon+i}}{\omega}\right)_{max}$ — Rotation $\left(\frac{\alpha_\rho \mathcal{U}_{t+r}}{\omega}\right)_{max} \times 10^5$	Vibration $\left(\frac{\alpha_\rho \mathcal{U}_0}{\omega}\right)_{max} \times 10^5$	Électronique $\left(\frac{\alpha_\rho \mathcal{U}_{t+r+e}}{\omega}\right)_{max} \times 10^5$
H_2	25	8 800	0	0	4 200	0	0
D_2	15	9 200	0	0	4 400	0	0
O_2	30	9 100	140	0	4 400	71	0
N_2	29	9 100	13	0	4 400	6	0
NO	20	9 100	47	470	4 400	23	230
CO	20	9 100	36	0	4 400	18	0
CO	1 000	9 100	3 000	0	4 400	1 500	0
Cl_2	20	9 100	2 600	0	4 400	1 300	0
Cl_2	142	9 100	3 400	0	4 400	1 700	0

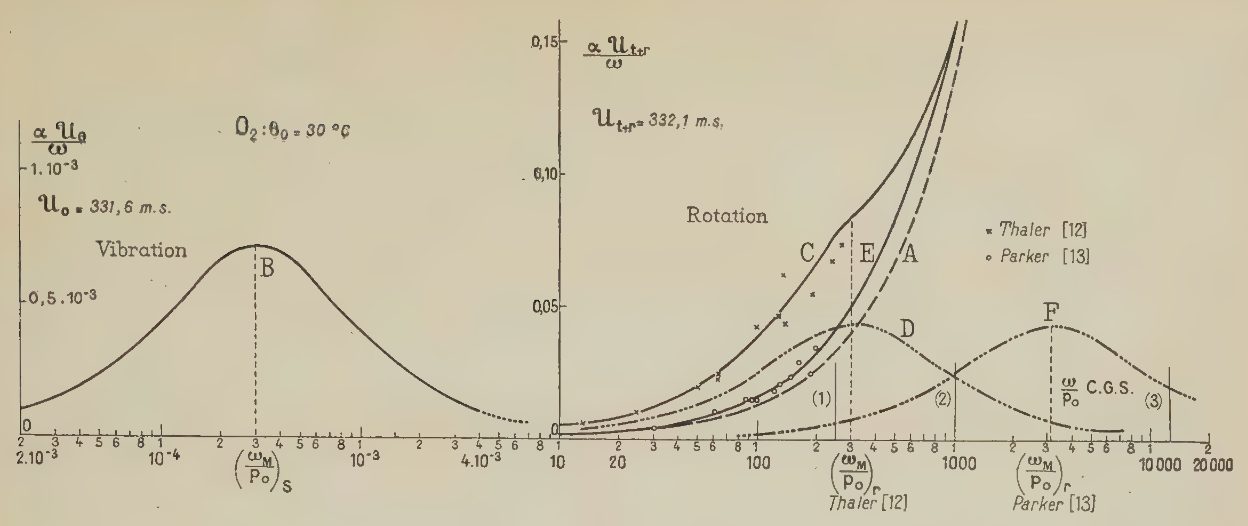


FIG. 7. — *Absorption par O_2.*

Courbes théoriques :

Viscosité : $\frac{\omega_v}{p_0} = 5\ 017$ C. G. S.

A : $\frac{a_{cv}\,\mathcal{U}_{t+r}}{\omega}$, équation (I,32).

Relaxation de vibration : $\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_s = 3.10^{-4}$ C. G. S.

B : $\frac{\alpha \mathcal{U}_0}{\omega}$ pour $\frac{\omega}{p_0} < 4.10^{-3}$ C. G. S. : Équation (II,26 *bis*).

Relaxation de rotation : $\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_r = 296$ C. G. S. : Thaler [12].

C : $\frac{\alpha \mathcal{U}_{t+r}}{\omega}$ pour $\frac{\omega}{p_0} > 10$: Équations (I,32), (II,26 *bis*) et (II,31).

D : $\frac{\alpha_p \mathcal{U}_{t+r}}{\omega}$ pour $\frac{\omega}{p_0} > 10$: Équation (II,26 *bis*).

$\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_r = 3\ 100$ C. G. S. : Parker [13].

E : $\frac{\alpha \mathcal{U}_{t+r}}{\omega}$ pour $\frac{\omega}{p_0} > 10$: Équations (I,32), (II,26 *bis*) et (II,31).

F : $\frac{\alpha_p \mathcal{U}_{t+r}}{\omega}$ pour $\frac{\omega}{p_0} > 10$: Équation (II,26 *bis*).

Domaine de validité des théories classiques :

(1) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32 *ter*).
(2) Limite supérieure d'emploi des équations (I,32).
(3) Limite supérieure d'emploi des équations type (I,35) ou (I,36).

ce que les valeurs du tableau III n'infirment pas, si on élimine les mesures de Bender, et ce que confirment des données récentes obtenues par ondes de chocs [19 *bis*]. Les effets très faibles de dispersion et d'absorption de vibration (tableau IV) pour N_2 et CO rendent du reste les mesures peu précises.

Les généralités du paragraphe II,3,2 sont illustrées par l'examen des figures (4) et (5) relatives à l'hydrogène, (6) et (7) relatives à l'oxygène :

— Pour l'hydrogène à 25 °C, d'après les mesures de Stewart [10] et de Meyer et Sessler [5] :

$$\omega_v \# 200\ \omega_0.$$

Les effets de relaxation de rotation, quantitativement faibles en comparaison des effets classiques, sont, d'après (II,40) suffisamment distincts de ces derniers pour pouvoir être mis en évidence. Mais si les mesures de dispersion de Stewart [10] sont assez cohérentes pour témoigner en faveur de l'exactitude de la théorie, celles d'absorption sont beaucoup trop dispersées pour qu'on ne puisse en extraire, ni une mesure précise de τ_r, ni une vérification. Quant aux mesures de Meyer et Sessler [5], elles s'étendent dans un domaine ω/p_0 tel que :

$$\omega/\omega_v \geqslant 0{,}06, \qquad \omega/\omega_0 \geqslant 10.$$

Par conséquent, d'après (II,36), $\mathcal{U}_\rho$ a déjà atteint depuis longtemps sa valeur maxima et les mesures de dispersion ne peuvent que confirmer la présence du palier sans permettre une détermination de τ_r. La relation (II,39) montre par ailleurs, dans le domaine ω/p_0 considéré, l'influence prépondérante des phénomènes visqueux et conductifs sur l'absorption, celle de la relaxation devenant pratiquement négligeable (II,37). Cependant, les points expérimentaux (*fig.* 5) étant situés systématiquement au-dessus de la courbe théorique, pour $700 < \omega/p_0 < 3\,000$, peut-être faudrait-il songer, soit à une éventuelle erreur sur la détermination de ω_0, la mesure de Stewart correspondant à H_2 non rigoureusement pur et le ω_0 réel de H_2 ayant donc une valeur plus élevée, soit à un deuxième phénomène de relaxation dû à l'un ou l'autre des hydrogènes para ou ortho. Mais les expériences devraient alors être reprises avec ses deux variétés d'H_2 et elles seraient d'autant plus difficiles s'il s'avérait que la valeur réelle de ω_0/p_0 se situe autour de 2 000 C. G. S. par exemple ; on se trouverait alors d'après (II,40) dans des conditions $\omega_v/\omega_0 \leqslant 7$ où le phénomène visqueux et conductif est, sur toute l'échelle ω/p_0, prépondérant.

— Pour l'oxygène à 30 °C (*fig.* 6 et 7), la présence d'une chaleur de vibration (tableau II) rend possibles 2 types de relaxation, l'un de vibration, l'autre de rotation :

— *Relaxation de vibration :*

$$c_{\varepsilon+i} = c, \quad c_\varepsilon = c_t + c_r, \quad c_i = c_s, \quad c_g = 0.$$

La mesure de $(\omega_M/p_0)_s$ correspondant au maximum d'absorption (équations (II,37) et (II,38)) est due à H. et L. Knötzel [11]. Pour déterminer cette valeur très faible de $(\omega_M/p_0)_s$ qui conduit pour O_2 d'après (II,22 *bis*) et (II,38) à un temps de relaxation particulièrement long :

$$\tau_s = 3{,}5.10^{-3}\ \text{s à } p_0 = 1 \text{ atmosphère.}$$

H. et L. Knötzel utilisent des fréquences allant de 500 à 4 500 cycles/s et introduisent dans O_2 soit de la vapeur d'eau, soit de l'ammoniac ; ils déplacent ainsi vers les hautes fréquences la bande d'absorption et de dispersion dont ils peuvent alors déterminer les caractéristiques. En particulier, ils mesurent la fréquence du maximum d'absorption en fonction du pourcentage X de molécules d'H_2O ou de NH_3. Extrapolant pour $X \to 0$, ils trouvent :

$$(\omega_M/p_0)_s \to 2{,}5.10^{-4} \text{ C. G. S. pour } X_{H_2O} \to O$$

$$(\omega_M/p_0)_s \to 3{,}6.10^{-4} \text{ C. G. S. pour } X_{NH_3} \to O$$

soit une valeur moyenne sensiblement égale à :

$$\left(\frac{\omega_M}{p_0}\right)_s \# \ 3.10^{-4} \text{ C. G. S.}$$

que nous avons adoptée pour construire les courbes des figures 6 et 7 correspondant à la relaxation de vibration. Il ne peut exister de mesures directes de $\mathcal{U}$ et de α dans ce domaine $\omega/p_0 < 3.10^{-3}$, puisque, même pour des pressions très faibles, les fréquences sont alors bien inférieures aux fréquences ultrasonores.

— *Relaxation de rotation :*

$$c_{\varepsilon+i} = c_t + c_r, \ c_\varepsilon = c_t, \ c_i = c_r, \ c_g = c_s.$$

Par des mesures expérimentales de $\mathcal{U}$ et de α (*fig.* 6 et 7), Thaler [12] trouve :

$$(\omega_M/p_0)_r = 296 \text{ C. G. S.}, \ \tau_r = 5{,}2.10^{-9} \text{ s à 1 atmosphère}$$

valeur voisine de celle obtenue par Connor [12 *bis*].

Mais Parker, Adams et Stavseth [13] aboutissent à un ordre de grandeur différent d'une puissance de 10 :

$$(\omega_M/p_0)_r = 3\,100 \text{ C. G. S.}, \ \tau_r = 4{,}9.10^{-10} \text{ s à 1 atmosphère}$$

qui semble confirmé par des mesures plus récentes (tableau III) de Sessler [13 *bis*] et de Parbrook et Tempest [20 *bis*].

Sans préjuger de la pureté plus ou moins grande des échantillons employés, on peut remarquer que, dans le cas des mesures de Thaler [12], les relations (II,40) sont satisfaites et, si l'on compare les ordres de grandeur respectifs des quantités $(\mathcal{U}_\rho - \mathcal{U}_{t+r})/\mathcal{U}_{t+r}$, $\alpha_\rho \mathcal{U}_{t+r}/\omega$ d'une part, et $(\mathcal{U}_{cv} - \mathcal{U}_{t+r})/\mathcal{U}_{t+r}$, $\alpha_{cv} \mathcal{U}_{t+r}/\omega$ d'autre part, on s'aperçoit que dans le domaine ω/p_0 des expériences, les effets classiques de viscosité et de conduction sont négligeables pour la dispersion et inférieurs pour l'absorption à ceux de la relaxation. Mais il apparaît beaucoup plus difficile de tirer une conclusion des mesures d'absorption de Parker, Adams et Stavseth [13]. La comparaison des courbes $\alpha\mathcal{U}_{t+r}/\omega$ et $\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_{t+r}/\omega$ montre, en effet, que $\alpha_\rho\,\mathcal{U}_{t+r}/\omega$ n'est plus, vis-à-vis de $\alpha_{cv}\,\mathcal{U}_{t+r}/\omega$ qu'un terme correctif dont il est impossible d'extraire une mesure précise pour τ_r, ce qui illustre le bien-fondé des relations (II,40).

Conclusion. — L'absorption et la dispersion ultrasonores dans des gaz autres que monoatomiques sont produites par deux causes d'irréversibilité principales dont les effets interfèrent :

L'irréversibilité classique, attachée au transport d'énergie ou de quantité de mouvement (conduction, viscosité) par les degrés de translation, se présente d'une manière identique qu'il s'agisse de polyatomiques ou de monoatomiques. Les résultats exposés dans un précédent article et relatifs à ces derniers se transposent donc à tous les gaz, mais ne suffisent pas à expliquer leur comportement dans le cas général.

La contribution des différents degrés de liberté intramoléculaires à l'énergie interne est, à l'équilibre, une fonction de la température seule ; elle est aussi, en régime dynamique, une fonction du

temps caractérisée par des temps de relaxation afférents à chaque degré de liberté : rotation, vibration, etc... Vu sous l'angle de la thermodynamique macroscopique, ce phénomène est de même nature que l'irréversibilité par rayonnement puisque le traitement théorique a pu nous conduire aux mêmes types d'équation pour l'absorption et la dispersion des ondes ultrasonores.

Le calcul de l'ensemble des effets dus à la relaxation et à l'irréversibilité classique est effectué en adoptant des hypothèses moins grossières que celle de l'additivité mais ne donne cependant des résultats admissibles que si l'un des termes reste petit devant l'autre.

Lorsque les domaines régis par un type de relaxation ne se recouvrent pas entre eux, l'allure des courbes d'absorption et de dispersion d'origine relaxationnelle est parfaitement conforme à ce qu'établit la théorie. Quant aux valeurs de τ qu'on peut tirer de la coïncidence entre les courbes $\mathcal{U}(\omega/p_0)$ et $\alpha(\omega/p_0)$ théoriques et les points expérimentaux, elles sont beaucoup plus sujettes à caution. Les faiblesses se situent aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental :

— sur le plan théorique, l'hypothèse du non recouvrement des différentes relaxations avec les zones d'influence des effets classiques n'est pas toujours réalisée, de même que la proportionnalité de τ à $1/p_0$ ou l'unicité de la valeur de τ pour tous les niveaux rotationnels. Les tentatives d'extension de la théorie pour rendre compte de cas plus généraux impliquent encore des hypothèses supplémentaires ;

— quant aux mesures de τ, elles sont parfois peu précises surtout celles tirées de $\alpha(\omega/p_0)$, que cela tienne à l'essaimage des points expérimentaux ou à un effet relaxationnel vraiment très faible. D'un auteur à l'autre, elles sont souvent contradictoires, soit que des taux catalytiques d'impureté inconnue causent les divergences, soit que les auteurs se soient efforcés d'atteindre, par des artifices expérimentaux ou en abaissant excessivement la fréquence des ondes acoustiques jusqu'à tomber dans le domaine de propagation sphérique, des temps de relaxation trop longs pour rester justiciable de la méthode.

En dehors des anomalies causées à la propagation ultrasonore, les relaxations intramoléculaires apportent, à un certain nombre de phénomènes physiques, des perturbations dont l'étude peut servir de base à d'autres méthodes de mesure des temps de relaxation. Ce sera l'objet d'un prochain article.

Manuscrit reçu le 15 avril 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[a] HUETZ-AUBERT (Mme M.) et HUETZ (J.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 7.
[6] FRICKE, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1940, **12**, 245.
[7] MARKHAM, BEYER et LINDSAY, *Rev. Mod. Physics*, 1951, **23**, 353.
[8] PETRALIA, *Nuovo Cimento*, 1952, supplément vol. IX, série IX.
[9] LANDAU et TELLER, *Physik Z. Sowjetunion*, 1937, **11**, 18.
[10] STEWART, *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 632.
[11] KNOTZEL (H. et L.), *Ann. Physik*, 1948, **2**, 393.
[12] THALER, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1952, **24**, 15.
[12 *bis*] CONNOR, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1958, **30**, 297.
[13] PARKER, ADAMS et STAVSETH, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1953, **25**, 263.
[13 *bis*] SESSLER, *Acustica*, 1958, **8**, 395.
[14] VAN ITTERBEEK et VERHAEGEN, *Nature*, 1951, **167**, 478.
[15] ZMUDA, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1951, **23**, 472.
[16] SHILLING et PARTINGTON, *Phil. Mag.*, 1928, **6**, 920. HENRY, *Nature*, 1932, **129**, 200.
[17] BENDER, *Ann. Physik*, 1940, **38**, 199.
[17 *bis*] BAUER, KNESER et SITTIG, *J. Chem. Physics*, 1959, **30**, 1119.
[18] VAN ITTERBEEK et MARIENS, *Physica*, 1937, **4**, 609.
[19] SHERATT et GRIFFITHS, *Proc. Roy. Soc.*, London, 1934, A **147**, 292.
]19 *bis*] WINDSOR, DAVIDSON et TAYLOR, *J. Chem. Physics*, 1957, **27**, 315 ; BLACKMAN et GREENSPAN — *Bull. Am. Phys. Soc.*, Série II, 1957, **2**, 217.
[20] EUCKEN et BECKER, *Z. Physik Chem.*, 1935, B **27**, 235.
[20 *bis*] PARBROOK et TEMPEST, *Acustica*, 1958, **8**, 345.

FERROMAGNÉTISME D'UN CRISTAL IMPARFAIT A L'APPROXIMATION D'ISING

Par JOSEPH SEIDEN,
Laboratoire de Radioélectricité et d'Électronique, Faculté des Sciences de Paris,
Avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses.

Résumé. — Étude théorique de l'influence des imperfections de réseau sur les propriétés thermodynamiques des corps ferromagnétiques. On développe la théorie du modèle d'Ising à réseau carré imparfait. On détermine la fonction de partition du réseau carré imparfait par un calcul rigoureux au premier ordre en c inclus, c étant la concentration des imperfections de réseau. On prouve que la théorie s'applique également au réseau cubique imparfait. On montre que lorsque $c < 0{,}1$, la transition de phase subie par le cristal imparfait est de nature analogue à celle subie par le cristal parfait pour une classe très large d'imperfections, et l'on obtient une expression simple de la température de Curie du réseau imparfait en fonction de c. On compare les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux concernant la température de Curie des alliages du nickel avec une substance non ferromagnétique. La théorie fournit les ordres de grandeur corrects, mais le modèle d'Ising qui néglige la structure de bande du spectre d'énergie des électrons dans les métaux, ne peut fournir une description quantitative entièrement satisfaisante du comportement des alliages ferromagnétiques au voisinage de leur température de transition.

Abstract. — Theoretical study of the influence of lattice defects on thermodynamic properties of ferromagnetic materials. The theory of the Ising model for an imperfect square lattice is expounded. The partition function of the imperfect square lattice is calculated rigorously to the first order in c (c is the concentration of lattice defects). It is proved that the theory can also be applied to the imperfect cubic lattice. It is shown that when $c < 0.1$, the phase transition of the imperfect crystal is of the same type as the transition of the perfect crystal for a large class of lattice defects, and a simple formula for the Curie temperature of the imperfect lattice is obtained. The theory is compared with experiments on the Curie temperature of alloys of nickel with a non-ferromagnetic metal. The theory gives the correct order of magnitude, but the Ising model, because it neglects the band structure of electronic spectra in metals, cannot provide a wholly satisfactory quantitative treatment of ferromagnetic alloys in the vicinity of their Curie temperature.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude expérimentale de l'influence des imperfections de réseau sur les propriétés thermodynamiques des corps ferromagnétiques. Nous en abordons ici l'étude théorique à l'aide du modèle d'Ising [1].

Le modèle d'Ising constitue certainement une représentation considérablement simplifiée des interactions spin-spin réelles que l'on rencontre en Physique des Solides. Son importance cependant provient de ce que ses propriétés thermodynamiques présentent de nombreuses analogies avec les propriétés, observées expérimentalement, des substances ferromagnétiques. Il a pu également être appliqué avec succès dans la théorie des alliages binaires (transitions ordre-désordre, etc...).

La théorie du modèle d'Ising pour un réseau carré parfait (réseau à deux dimensions) a été établie par Onsager [2] en 1944. Onsager a prouvé que le modèle d'Ising à réseau carré parfait subit une transition de phase à une température T_{cP} (point de Curie) et présente pour des températures inférieures à T_{cP} une aimantation spontanée [3]. La transition de Curie du réseau d'Ising parfait à deux dimensions et la « condensation » du gaz parfait de Bose-Einstein constituent actuellement les deux seules transitions de phase dont il ait été possible de donner une théorie statistique satisfaisante.

Nous examinerons ici les propriétés thermodynamiques du modèle d'Ising à réseau de spins imparfait [13]. Dans un réseau de spins imparfait, certaines constantes de couplage entre spins voisins possèdent des valeurs qui diffèrent de celles du réseau parfait correspondant. De telles « imperfections de spin » résultent des imperfections de réseau qui sont toujours présentes dans les solides (sites vacants, déformations de réseau, impuretés, etc...) et dont la concentration augmente en général avec la température.

Pour simplifier l'exposé, nous supposerons que notre réseau d'Ising imparfait est formé de deux sortes de spins : d'une part de cN spins σ_p de moment magnétique μ', d'autre part de $(1 - c)N$ spins σ_i de moment magnétique μ. Il y a donc au total N spins. Les spins σ_p de moment μ' constitueront les imperfections de spin, leur concentration c sera supposée très faible : $c \ll 1$. Nous les supposons répartis de façon homogène dans le réseau, c'est-à-dire que leur nombre dans un petit élément de volume macroscopique δV reste constant quelle que soit la position de δV dans le réseau (ainsi, nous excluons par exemple le cas où

toutes les imperfections seraient concentrées sur une dislocation). Avec ces hypothèses, chaque spin σ_p de moment μ' n'aura comme voisins immédiats que des spins de moment μ. L'énergie d'interaction d'un spin de moment μ' avec un spin de moment μ sera égale à $-J'\sigma_p\sigma_i$, celle de deux spins de moment μ sera égale à $-J\sigma_i\sigma_k$. Nous nous bornons ici aux interactions pour lesquelles

$$J > 0$$

c'est-à-dire aux réseaux imparfaits ferromagnétiques.

L'hamiltonien d'un tel réseau imparfait sera

$$\mathcal{H} = -\mu H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i - J \sum_{i<k=1}^{N} \sigma_i \sigma_k + (\mu - \mu') H \sum_p \sigma_p + (J - J') \sum_p \sigma_p \sum_{j=1}^{x} \sigma_{p+j}. \quad (1)$$

Seules y figurent les interactions entre plus proches voisins. Les deux premiers termes à droite dans (1) représentent l'énergie d'un réseau parfait de N spins de moment μ dans un champ magnétique H. Les deux derniers termes à droite dans (1) se rapportent aux imperfections de spin, c'est-à-dire aux spins σ_p. Les x plus proches voisins de σ_p sont désignés par σ_{p+j} ($j = 1, 2, \ldots, x$). Chaque σ_i ou σ_p est un opérateur dont les valeurs propres sont ± 1.

L'hamiltonien $\mathcal{H}$ peut servir à décrire les propriétés magnétiques d'un alliage binaire contenant deux sortes de spins électroniques σ_i et σ_p. Il pourrait également être utilisé pour un métal contenant des impuretés localisées dans les sites p. Les sites p pourraient aussi être des sites vacants, auquel cas on aurait $J' = \mu' = 0$, etc...

Nous traiterons ici en détail le cas d'un réseau carré imparfait dans un champ magnétique nul, il nous sera ainsi possible d'utiliser la théorie exacte d'Onsager. Les résultats que nous obtiendrons pour le réseau carré imparfait seront également applicables au réseau cubique imparfait à quelques modifications mineures près.

L'objet essentiel du calcul est d'évaluer la fonction de partition du réseau imparfait. L'introduction des méthodes du calcul des probabilités permet d'éviter des calculs extrêmement compliqués et d'obtenir l'expression rigoureuse de la fonction de partition au premier ordre en c inclus. Il convient de noter que la rigueur mathématique est essentielle pour caractériser correctement la transition de phase que subit le réseau imparfait : au voisinage de la température de transition, certaines grandeurs thermodynamiques du réseau imparfait ne sont plus des fonctions analytiques de la température T et en particulier ne peuvent donc être exprimées par des développements en série. La comparaison des résultats exacts d'Onsager pour le réseau carré parfait avec les résultats obtenus antérieurement par des méthodes d'approximation (y compris la méthode de Kramers et Wannier [4] basée sur le calcul des variations) a d'ailleurs montré clairement qu'aucune de ces approximations n'était valable au voisinage du point de Curie.

1. Le spectre d'énergies du réseau imparfait. — Nous considérons un réseau d'Ising carré imparfait, son hamiltonien $\mathcal{H}$ dans un champ magnétique nul sera

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i<k=1}^{N} \sigma_i \sigma_k + K \sum_p \sigma_p \sum_{j=1}^{4} \sigma_{p+j} \quad (2)$$

avec

$$K = J - J', \qquad J > 0. \quad (3)$$

Les quatre σ_{p+j} ($j = 1, 2, 3, 4$) désignent les quatre spins voisins les plus proches du spin σ_p ($x = 4$). Les valeurs propres de $\mathcal{H}$ sont

$$\left.\begin{array}{l} F(s) = -J\sum s_i s_k + K \sum_p s_p \sum_j s_{p+j} = E_P(J\,;\,s) + I(s) \\ E_P(J\,;\,s) = -J \sum_{i<k=1}^{N} s_i s_k, \quad I(s) = K \sum_p s_p \sum s_{p+j} \end{array}\right\} \quad (4)$$

s désigne la séquence $(s_1, s_2, \ldots, s_N)$. Pour déterminer le spectre $F(s)$, nous pouvons considérer tous les s_i ($i = 1, 2, \ldots, N$) comme des variables aléatoires indépendantes entre elles, chacune susceptible de prendre les deux valeurs ± 1 avec la probabilité $1/2$. On a ainsi :

$$\overline{s_i} = 0 \qquad \overline{s_i^2} = 1 \quad (5)$$

$$\overline{E_P(J\,;\,s)} = 0 \quad (6)$$

$$(\tau_2)^2 = \overline{[E_P(J\,;\,s)]^2} = J^2\,\overline{(\sum s_i s_k)^2} = 2NJ^2 \quad (7)$$

en vertu de l'indépendance des s_i et puisque la somme $\sum s_i s_k$ comporte $Nx/2 = 2N$ termes. Dans les paragraphes suivants, nous aurons également à utiliser la quantité

$$\begin{aligned}(\tau_4)^4 = \overline{[E_P(J\,;\,s)]^4} = J^4[&\sum \overline{(s_i s_k)^4} + 4 \sum \overline{(s_i s_k)^3 s_l s_m} \\ &+ 6 \sum \overline{(s_i s_k)^2 (s_l s_m)^2} \\ &+ 12 \sum \overline{(s_i s_k)^2 (s_l s_m) (s_q s_r)} \\ &+ 24 \sum \overline{(s_i s_k)(s_l s_m)(s_q s_r)(s_t s_u)}] \\ = J^4[&S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5).\end{aligned}$$

La somme S_1 comprend $2N$ termes d'où

$$S_1 = \sum \overline{(s_i s_k)^4} = 2N.$$

En vertu de (5) et de l'indépendance des s_i, on a

$$S_2 = S_4 = 0.$$

La somme S_3 comporte autant de termes qu'il y a de combinaisons de $2N$ objets deux à deux :

$$S_3 = 6 \sum \overline{(s_i s_k)^2 (s_l s_m)^2} = 6N(2N - 1).$$

Enfin, seuls contribuent à la somme S_5 les termes de la forme

$$\overline{(s_i s_k)\,(s_k s_l)\,(s_l s_m)\,(s_m s_i)}$$

où les sites i, k, l, m constituent les sommets d'un carré construit sur la maille unité du réseau carré. Le nombre de tels carrés est, pour un réseau carré de N spins, égal à N, d'où

$$S_5 = 24 \sum \overline{(s_i s_k)\,(s_l s_m)\,(s_q s_r)\,(s_t s_u)} = 24N.$$

Donc, lorsque N est très grand, on a :

$$(\tau_4)^4 = \overline{[E_P(J\,;\,s)]^4} = J^4(2N + 6N(2N - 1) + 24N) \approx 12N^2 J^4. \quad (8)$$

Désignons par $g(F)\,\mathrm{d}F$ la probabilité que $F < F(s) < F + \mathrm{d}F$. $g(F)$ est donc proportionnel au nombre des niveaux $F(s)$ du réseau imparfait dont l'énergie est comprise entre F et $F + \mathrm{d}F$. On aura

$$g(F) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(E)\; \varphi_E(F - E)\,\mathrm{d}E. \quad (9)$$

Dans (9), $\Psi(E)\,\mathrm{d}E$ désigne la probabilité que $E < E_P(J\,;\,s) < E + \mathrm{d}E$. Ainsi $\Psi(E)$ est proportionnel au nombre des niveaux $E_P(J\,;\,s)$ du réseau parfait dont l'énergie est comprise entre E et $E + \mathrm{d}E$. $\varphi_E(I)\,\mathrm{d}I$ désigne la probabilité que $I < I(s) < I + \mathrm{d}I$ sachant que $E_P(J\,;\,s) = E$. Il s'agit donc d'une probabilité conditionnelle.

2. **Détermination de la fonction φ_E (I).** — Pour calculer $g(F)$, il faut déterminer $\varphi_E(I)$. Posons

$$s_p \sum_{j=1}^{4} s_{p+j} = T_p \qquad I(s) = K \sum_p T_p. \quad (10)$$

Lorsque $E_P(J\,;\,s) = E$, les différents s_i ne sont plus des variables statistiquement indépendantes, et l'on n'a plus $\overline{T_p} = 0$. De la relation

$$E_P(J\,;\,s) = E = - J \sum s_i s_k$$

on tire

$$\overline{\overline{s_i s_k}} = \frac{-E}{2NJ}, \qquad \overline{\overline{T_p(E)}} = \frac{-2E}{NJ}. \quad (11)$$

Les doubles barres indiqueront toujours que les moyennes correspondantes sont prises compte tenu de ce que $E_P(J\,;\,s) = E$, c'est-à-dire sur un ensemble microcanonique de réseaux parfaits d'énergie égale à E. On a

$$\overline{\overline{T_p^2(E)}} = \overline{\overline{(s_p \sum s_{p+j})^2}} = 4 + 8\,\overline{\overline{s_{p+1} s_{p+2}}} + 4\,\overline{\overline{s_{p+1} s_{p+3}}} \quad (12)$$

puisque

$$\overline{\overline{s_{p+1} s_{p+2}}} = \overline{\overline{s_{p+2} s_{p+3}}} = \overline{\overline{s_{p+3} s_{p+4}}} = \overline{\overline{s_{p+4} s_{p+1}}}$$

et que

$$\overline{\overline{s_{p+1} s_{p+3}}} = \overline{\overline{s_{p+2} s_{p+4}}}.$$

On consultera la figure et l'on tiendra compte des

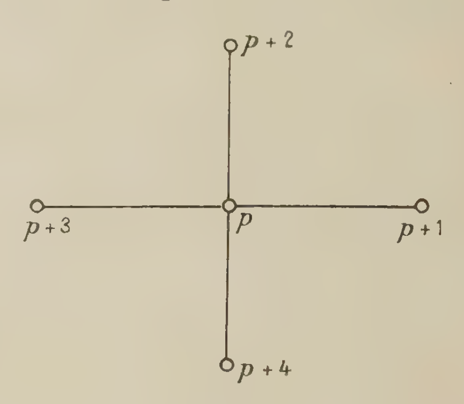


Fig. 1.

conditions aux limites de Born-Von Karman. Donc

$$\overline{\overline{(T_p - \overline{\overline{T_p}})^2}} = \overline{\overline{T_p^2}} - (\overline{\overline{T_p}})^2 = 4\left(1 + 2\,\overline{\overline{s_{p+1} s_{p+2}}} + \overline{\overline{s_{p+1} s_{p+3}}} - \frac{E^2}{N^2 J^2}\right). \quad (13)$$

Nous avons supposé que $c \ll 1$ et que la répartition des imperfections est homogène dans le réseau. Il en résulte que deux termes quelconques T_p et $T_{p'}$ de la somme $I(s)$ dans (10) se rapportent à deux sites p et p' très « éloignés » l'un de l'autre dans le réseau. On peut donc s'attendre à ce que la corrélation entre T_p et $T_{p'}$, lorsque $E_P(J\,;\,s) = E$, soit très faible. Nous allons montrer effectivement que lorsque $E_P(J\,;\,s) = E$, les variables T_p qui figurent dans la somme $I(s)$ pourront être considérées comme indépendantes entre elles.

Posons

$$\overline{\overline{T_p T_{p'}}} = \overline{\overline{T_p}}\,\overline{\overline{T_{p'}}}\,[1 + f_N(E, \mathbf{r}_{pp'})] \quad (14)$$

$\mathbf{r}_{pp'}$ désignant le rayon vecteur qui joint le site p au site p'. Pour écrire (14), on a utilisé les conditions aux limites de Born-Von Karman. On a :

$$\overline{\overline{I(s)}} = K \sum_p \overline{\overline{T_p}} = -2c\frac{K}{J}E \quad (15)$$

$$(\overline{\overline{I(s)}})^2 = K^2\Big(\sum_p \overline{\overline{T_p}}\Big)^2 = K^2\Big[\sum_p (\overline{\overline{T_p}})^2 + 2 \sum_{p \neq p'} \overline{\overline{T_p}}\,\overline{\overline{T_{p'}}}\Big] \quad (16)$$

$$\overline{\overline{(I(s))^2}} = K^2\,\overline{\overline{\Big(\sum_p T_p\Big)^2}} = K^2\Big[\sum_p \overline{\overline{T_p^2}} + 2 \sum_{p \neq p'} \overline{\overline{T_p}}\,\overline{\overline{T_{p'}}}(1 + f_N(E, \mathbf{r}_{pp'}))\Big]. \quad (17)$$

Désignons par n le nombre de sites imparfaits par cm² dans le cristal. Si le réseau était infini,

c'est-à-dire si nous négligions les effets de « surface » aux frontières du réseau, le nombre de sites imparfaits dont le rayon vecteur (ayant pour origine un point quelconque P du réseau) est compris entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + \mathrm{d}\mathbf{r}$ serait égal à $n\,\mathrm{d}\mathbf{r} = nr\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta$ (r, θ étant les coordonnées polaires ayant P pour origine). Le nombre de couples de sites imparfaits (pp') dont le rayon vecteur $\mathbf{r}_{pp'}$ est compris entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + \mathrm{d}\mathbf{r}$ serait donc égal à $cNn\,\mathrm{d}\mathbf{r}$ si l'on négligeait les effets de « surface ». Mais si nous tenons compte de ces effets à la frontière de notre réseau, nous désignerons par $cNnC_a(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}$ le nombre de couples (pp') de sites imparfaits dont le rayon vecteur $\mathbf{r}_{pp'}$ est compris entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + \mathrm{d}\mathbf{r}$. La fonction $C_a(\mathbf{r})$ est indépendante de la concentration c de sites imparfaits, elle ne dépend que de la géométrie du réseau. On aura alors

$$\overline{\overline{(I(s))^2}} - (\overline{\overline{I(s)}})^2 = K^2\,cN\Big[\overline{\overline{T_p^2}} - (\overline{\overline{T_p}})^2 + 2n(\overline{\overline{T_p}})^2 \int C_a(\mathbf{r})\, f_N(E, \mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}\Big]. \quad (18)$$

L'intégrale à droite dans (18) s'écrit :

$$\mathcal{I}(E, N) = \int C_a(\mathbf{r})\, f_N(E, \mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r} = \int_0^{\sqrt{2cN/n}} \mathrm{d}r\, r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta\, C_a(r, \theta)\, f_N(E, r, \theta) \quad (19)$$

a étant le côté du carré que forme le réseau d'Ising considéré. On a $cN = na^2$ d'où $a\sqrt{2} = \sqrt{2cN/n}$. Nous montrerons d'abord que lorsque $N \to \infty$ l'intégrale $\mathcal{I}(E, N)\,(\overline{\overline{T_p}})^2$ converge.

Supposons, *ab absurdo*, que lorsque $N \to \infty$, l'intégrale $\mathcal{I}(E, N)\,(\overline{\overline{T_p}})^2$ est proportionnelle à N^α ($\alpha > 0$). Lorsque N est très grand, on pourra alors écrire (18) sous la forme

$$\overline{\overline{(I(s))^2}} - (\overline{\overline{I(s)}})^2 = b^2(E)\, N^{\alpha+1}\, J^2 \quad (20)$$

ne retenant dans (18) que les termes d'ordre le plus élevé en N. $b(E)$ tout comme $f_N(E, \mathbf{r})$ est une fonction lentement variable de E. $b(E)$ reste bornée lorsque $N \to \infty$.

Rappelons que $\varphi_E(I)$ est la distribution en probabilité des valeurs de la variable aléatoire $I(s)$ dont (15) et (20) donnent respectivement la valeur moyenne et le carré moyen. Il résulte alors d'un théorème dû à Bienaymé et Tchebicheff (voir l'appendice) que la fonction $\varphi_E(F - E)$ est négligeable partout, sauf dans l'intervalle

$$-2c\frac{K}{J}E - qb(E)\,N^{\frac{\alpha+1}{2}}\,J < F - E < -2c\frac{K}{J}E + qb(E)\,N^{\frac{\alpha+1}{2}}\,J$$

$q \gg 1$ étant un facteur numérique et $b(E) > 0$. On aura donc, en vertu de (9)

$$g(F) = \int_{E_1}^{E_2} \Psi(E)\, \varphi_E(F - E)\, \mathrm{d}E \quad (21)$$

avec

$$E_1 = \frac{F - qb(E_1)\,N^{\frac{\alpha+1}{2}}\,J}{1 - 2c\dfrac{K}{J}}$$

$$E_2 = \frac{F + qb(E_2)\,N^{\frac{\alpha+1}{2}}\,J}{1 - 2c\dfrac{K}{J}}.$$

Par application du théorème de la moyenne à (21), on tire :

$$g(F) = \Psi\left(\frac{F}{1 - 2c\dfrac{K}{J}} + u(F)\, b(F)\, N^{\frac{\alpha+1}{2}}\, J\right) \int_{E_1}^{E_2} \varphi_E(F - E)\, \mathrm{d}E = \Psi\left(\frac{F}{1 - 2c\dfrac{K}{J}} + u(F)\, b(F)\, N^{\frac{\alpha+1}{2}}\, J\right) \quad (22)$$

en supposant $\varphi_E(F - E)$ normalisée à l'unité. $u(F)$ est une fonction lentement variable de F vérifiant l'inégalité

$$-qO(1) < u(F) < qO(1), \qquad O(1) > 0$$

$O(1)$ étant un facteur numérique de l'ordre de l'unité. Les moments τ_{2j} et τ'_{2j} des lois $\Psi(E)$ et $g(F)$ sont de la forme

$$(\tau_{2j})^{2j} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^{2j}\, \Psi(E)\, \mathrm{d}E = [d(2j\,;\,0)\sqrt{N}\,J]^{2j} \quad (23)$$

$$(\tau'_{2j})^{2j} = \int_{-\infty}^{+\infty} F^{2j}\, g(F)\, \mathrm{d}F = [d(2j\,;\,c)\sqrt{N}\,J]^{2j} \quad (24)$$

$d(2j\,;\,c)$ étant un coefficient numérique dépendant de $2j$ et de la concentration c des imperfections. Au paragraphe précédent, nous avions calculé $d(2\,;\,0)$ et $d(4\,;\,0)$. Lorsque $K = J$, il y a cN sites vacants et l'on a en ce cas

$$\tau'_{2j} < \tau_{2j}. \quad (25)$$

Combinant (22) et (24) et posant $\dfrac{F}{1 - 2c\dfrac{K}{J}} = E$,

on aura

$$(\tau'_{2j})^{2j} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, E^{2j} \left(1 - 2c\frac{K}{J}\right)^{2j+1} \Psi(E + u(E)\, b(E)\, N^{\frac{\alpha+1}{2}}\, J)$$
$$= \left(1 - 2c\frac{K}{J}\right)^{2j+1} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, E^{2j} \left[\Psi(E) + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(u(E)\, b(E)\, N^{\frac{\alpha+1}{2}}\, J)^l}{l\,!}\, \Psi^{(l)}(E)\right] \quad (26)$$

le développement de Taylor de $\Psi(E)$ qui figure dans (26) étant supposé convergent. On intégrera

(26) terme à terme, et chaque terme par parties. Ainsi

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, E^{2j} \frac{(u(E)\, b(E)\, N^{\frac{\alpha+1}{2}} J)^{2l}}{2l!} \Psi^{(2l)}(E)$$

$$= \frac{2j(2j-1)\ldots(2j-2l+1)}{2l!} N^{(\alpha+1)l} J^{2l}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E^{2j-2l}(u(E)\, b(E))^{2l}\, \Psi(E)\, \mathrm{d}E + \ldots$$

$$= \frac{2j(2j-1)\ldots(2j-2l+1)}{2l!} N^{(\alpha+1)l} J^{2l}$$

$$(u(\bar{E})\, b(\bar{E}))^{2l} [d(2j-2l\,;\, 0)\sqrt{N}\, J]^{2j-2l} + \ldots . \quad (27)$$

Les termes non écrits à droite dans (27) contiennent les dérivées de $u(E)\, b(E)$ et sont négligeables. Pour que (24) et (25) puissent être vérifiées, il faut que

$$(\alpha+1)\, l + j - l \leqslant j \quad (28)$$

inégalité qui résulte de la considération des exposants de N dans (24), (26) et (27). Mais (28) s'écrit

$$\alpha \leqslant 0 \quad (29)$$

en contradiction avec notre hypothèse $\alpha > 0$. La quantité $\mathcal{J}(E, N)\, (\overline{\overline{T_p}})^2$ converge donc lorsque $N \to \infty$.

On a

$$cN\, n \int C_a(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{cN(cN-1)}{2} \approx \frac{(cN)^2}{2} \quad (30)$$

puisque l'intégrale à gauche dans (30) représente le nombre total de couples de sites imparfaits dans le réseau. On en déduit que

$$\lim_{\substack{N \to \infty \\ r \to \infty}} (\overline{\overline{T_p}})^2 f_N(E, \boldsymbol{r}) = 0$$

quel que soit E ($-2NJ \leqslant E \leqslant 2NJ$), en tenant compte de l'expression (19) de $\mathcal{J}(E, N)$. Remarquons que n est proportionnel à c. Puisque $c \ll 1$, le terme $2n(\overline{\overline{T_p}})^2 \mathcal{J}(E, N)$ à droite dans le crochet (18) est négligeable devant $\overline{\overline{T_p^2}} - (\overline{\overline{T_p}})^2$, il ne fournit au carré moyen (18) qu'une contribution du deuxième ordre en c. Nous avons ainsi établi que :

a) lorsque $c \ll 1$ et $E_P(J\,;\, s) = E$, les variables T_p qui figurent dans la somme $I(s)$ (10) peuvent être considérées comme statistiquement indépendantes.

b) On a

$$\overline{\overline{(I(s) - \overline{\overline{I(s)}})^2}} = cNK^2(\overline{\overline{T_p^2}} - (\overline{\overline{T_p}})^2) \quad (31)$$

au premier ordre en c inclus. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous calculerons la fonction de partition du réseau imparfait en utilisant l'équation (31). Les grandeurs thermodynamiques du réseau imparfait que nous pourrons en déduire seront donc correctes au premier ordre en c inclus.

Pour $cN \gg 1$, nous pouvons donc appliquer à la somme $I(s)$ le théorème de Gauss

$$\begin{cases} \varphi_E(I) = \lambda(E)\, \mathrm{e}^{\frac{-[I-\bar{\bar{I}}(E)]^2}{2m^2(E)}} & -4cN|K| < I < 4cN|K| \\ \varphi_E(I) = 0 & I < -4cN|K| \text{ ou } I > 4cN|K| \end{cases} \quad (32)$$

avec

$$\bar{\bar{I}}(E) = -2c\frac{K}{J}E \quad (15)$$

$$m^2(E) = 4cNK^2\left[1 + 2\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+2}}} + \overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+3}}} - \frac{E^2}{N^2 J^2}\right] \quad (33)$$

$\lambda(E)$ est un facteur de normalisation défini par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_E(I)\, \mathrm{d}I = 1. \quad (34)$$

Pour écrire (32), nous avons traité les variables « discontinues » T_p (qui ne peuvent prendre que les valeurs 4, 2, 0, — 2, — 4) comme des variables continues, l'erreur qui en résulte est négligeable ici.

3. **La fonction de partition du réseau imparfait.** — Toutes les propriétés thermodynamiques du réseau imparfait peuvent être déduites de la fonction de partition $Q(N, T)$ du réseau imparfait à la température T. $Q(N, T)$ est donnée, à une constante multiplicative près, par

$$Q(N, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(F)\, \mathrm{e}^{-F/kT}\, \mathrm{d}F$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}F \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, \Psi(E)\, \varphi_E(F-E)\, \mathrm{e}^{-F/kT}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, \Psi(E)\, \mathrm{e}^{-E/kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}I\, \varphi_E(I)\, \mathrm{e}^{-I/kT}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, \Psi(E)\, \mathrm{e}^{-E/kT}\, \lambda(E)\, \mathrm{e}^{-\bar{\bar{I}}(E)/kT}\, \mathrm{e}^{m^2(E)/2k^2T^2}$$

$$\int_{-4cN|K|}^{4cN|K|} \mathrm{d}I\, \mathrm{e}^{-\frac{1}{2m^2(E)}\left[I - \bar{\bar{I}} + \frac{m^2}{kT}\right]^2}.$$

Posons

$$\frac{1}{\sqrt{2}\, m(E)}\left(I - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right) = v.$$

On aura

$$Q(N, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}E\, \lambda(E)\, \Psi(E)\, \mathrm{e}^{-(E+\bar{\bar{I}}(E))/kT}\, \mathrm{e}^{m^2(E)/2k^2T^2}$$

$$\sqrt{2}\, m(E) \int_{\frac{1}{\sqrt{2}\, m(E)}\left[-4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right]}^{\frac{1}{\sqrt{2}\, m(E)}\left[4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right]} \mathrm{e}^{-v^2}\, \mathrm{d}v \quad (35)$$

On déduit de (34) que

$$\frac{1}{\lambda(E)} = \sqrt{2}\, m(E) \int_{\frac{1}{\sqrt{2}\, m(E)}[-4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E)]}^{\frac{1}{\sqrt{2}\, m(E)}[4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E)]} \mathrm{e}^{-v^2}\, \mathrm{d}v. \quad (36)$$

Puisque $-2NJ \leqslant E \leqslant 2NJ$, on a

$$-4cN|K| \leqslant \bar{\bar{I}}(E) \leqslant 4cN|K|. \quad (37)$$

On aura, pour $-2NJ < E < 2NJ$ et quel que soit T

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{N\to\infty} [4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E)] \frac{1}{\sqrt{2}\,m(E)} = +\infty \\ &\lim_{N\to\infty} \left[4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right] \frac{1}{\sqrt{2}\,m(E)} = +\infty \\ &\lim_{N\to\infty} [-4cN|K| - \bar{\bar{I}}(E)] \frac{1}{\sqrt{2}\,m(E)} = -\infty. \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Dans ce qui suit, nous nous bornerons au cas physiquement le plus intéressant où

$$K = J - J' > 0. \quad (39)$$

La fonction de partition $Q_P(J, N, T)$ du réseau carré parfait est donnée par

$$Q_P(J, N, T) = \int_{-2NJ}^{2NJ} \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE. \quad (40)$$

La variable d'intégration E y varie de $-2NJ$ à $2NJ$, mais en réalité à chaque température T, on peut faire correspondre deux nombres $E_I(T)$ et $E_S(T)$ tels que seules les énergies comprises entre $E_I(T)$ et $E_S(T)$ contribuent effectivement à l'intégrale (40)

$$Q_P(J, N, T) = \int_{E_I(T)}^{E_S(T)} \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE. \quad (41)$$

Rappelons que $\Psi(E)\,dE$ représente la probabilité que $E < E_P(J\,;\,s) < E + dE$. Il résulte de (7) et d'un théorème dû à Bienaymé et Tchebicheff (démontré dans l'appendice) que la probabilité d'avoir $2NJ > |E_P(J\,;s)| > q\sqrt{2N}J$ $(q > 0)$ tend rapidement vers zéro lorsque q croît :

$$\left|\int_{\eta q\sqrt{2N}J}^{\eta 2NJ} \Psi(E)\, dE\right| < \frac{1}{q^2}, \qquad q > 0 \quad (42)$$

avec $\eta = \pm 1$. Il résulte donc de (42) que lorsque T varie de 0 à ∞, $E_S(T)$ croît de $-2NJ$ à $q\sqrt{2N}J$ et $E_I(T)$ croît de $-2NJ$ à $-q\sqrt{2N}J$. Lorsque $c \ll 1$, on devra donc avoir

$$Q(N, T) = \int_{E_I(T)+0(1)cNJ}^{E_S(T)+0(1)cNJ} dE\, \lambda(E)\, \Psi(E)\, e^{-(E+\bar{\bar{I}}(E))/kT}\, e^{m^2(E)/2k^2T^2}$$

$$\sqrt{2}\,m(E) \int_{\frac{1}{\sqrt{2}\,m(E)}\left[-4cNK - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right]}^{\frac{1}{\sqrt{2}\,m(E)}\left[4cNK - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right]} e^{-v^2}\, dv \quad (43)$$

où $O(1)$ représente un facteur de l'ordre de l'unité ou inférieur à l'unité.

L'inégalité (42) et l'inégalité (72) plus loin n'ont de signification que pour N très grand. Remarquons aussi que toutes les fonctions $\Psi(E)$, $\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E)$, ..., $\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+3}}}(E)$, $< s_i\, s_j(T) >$ sur lesquelles porteront nos raisonnements ne dépendent pas seulement de l'argument explicitement mentionné (E ou T) mais également de N. Nous ne l'écrivons pas pour ne pas alourdir les formules. Cependant, nous supposerons N suffisamment grand pour que toutes ces fonctions $\Psi(E)$, $\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E)$, ..., $< s_i\, s_j(T) >$ soient très proches de leur limite pour $N \to \infty$. Nous supposerons remplies toutes les conditions de convergence uniforme requises pour la validité de notre argumentation.

Pour calculer $Q(N, T)$, nous distinguerons plusieurs domaines de température différents.

4. Températures élevées. — Lorsque la température T est suffisamment élevée, on aura

$$4cNK - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT} < 0 \text{ pour } E_I(T) < E < E_S(T). \quad (44)$$

Donc

$$\lim_{N\to\infty} \left[-4cNK - \bar{\bar{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}\right] \frac{1}{\sqrt{2}\,m(E)} = -\infty. \quad (45)$$

Compte tenu de (36) et (38), il vient

$$Q(N, T) = \int_{E_I(T)+0(1)cNJ}^{E_S(T)+0(1)cNJ} \Psi(E)\, e^{-(E+\bar{\bar{I}}(E))/kT}\, e^{m^2(E)/2k^2T^2}\, dE \quad (46)$$

et en appliquant le théorème de la moyenne

$$Q(N, T) = e^{m^2[\bar{\bar{E}}(T)]/2k^2T^2} \int_{E_I(T)}^{E_S(T)} \Psi(E)\, e^{-(E+\bar{\bar{I}}(E))/kT}\, dE$$

$$= e^{m^2[\bar{\bar{E}}(T)]/2k^2T^2}\, Q_P\left(J, N, T\left(1 + 2c\frac{K}{J}\right)\right) \quad (47)$$

en vertu de (15) et puisque $c \ll 1$, avec

$$E_I(T) + O(1)\, cNJ < \bar{\bar{E}}(T) < E_S(T) + O(1)\, cNJ. \quad (48)$$

Nous verrons plus loin que l'expression $[1 + 2\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+2}}}(E) + \overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+3}}}(E) - E^2/N^2 J^2]$ est une fonction de $y = E/2NJ$ qui ne varie appréciablement que lorsque y varie de façon appréciable. Donc, lorsque $T \to \infty$,

$$Q(N, T) = e^{m^2(0)/2k^2T^2}\, Q_P\left(J, N, T\left(1 + 2c\frac{K}{J}\right)\right). \quad (49)$$

Nous montrerons plus loin que

$$m^2(0) = 4cNK^2. \quad (50$$

5. La fonction de partition du réseau imparfait au voisinage du point de Curie. — Nous étudierons très soigneusement la fonction $Q(N, T)$ pour T vérifiant

$$2J/k < T < 3J/k. \quad (51)$$

C'est dans le domaine (51) que l'on doit s'attendre à trouver la température de transition

du réseau imparfait, puisque la température de Curie du réseau carré parfait est donnée par

$$T_{cP} = 2{,}27\ J/k. \quad (52)$$

Pour les valeurs de T vérifiant (51), on a

$$E_I(T) = -2NJ, \qquad E_S(T) = 0. \quad (53)$$

Nous allons montrer que lorsque

$$-2NJ < E < 0,$$

l'inégalité (51) entraîne

$$-4cNK - \overline{\overline{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT} < 0. \quad (54)$$

La démonstration, assez complexe, a été subdivisée en plusieurs étapes.

a) Nous prouverons d'abord que

$$\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(0) \approx 0, \qquad \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(0) \approx 0 \quad (55)$$

(55) signifie strictement que

$$\lim_{N\to\infty} \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(0) = 0, \ \lim_{N\to\infty} \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(0) = 0 \quad (56)$$

$\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}$ et $\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}$ étant des fonctions de N et de $y = E/2NJ$.

Pour établir (56) et (54), il nous faut étudier les fonctions $\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(E)$ et $\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(E)$ qui figurent dans (33). Le calcul direct de ces deux fonctions semble difficile parce qu'il pose des problèmes de topologie combinatoire assez complexes. C'est pourquoi nous procéderons de manière indirecte en utilisant certains résultats obtenus par Kaufman et Onsager [5]. Ces deux auteurs, étudiant les corrélations de spin en fonction de la température, ont calculé les fonctions

$$< s_i\, s_f(T) > = \frac{1}{Q_P(J,N,T)} \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} s_i\, s_f\, e^{-E_P(J;s)/kT} \quad (57)$$

pour des sites i et f qui ne sont pas immédiatement voisins l'un de l'autre. Les fonctions $< s_i\, s_f(T) >$ représentent les moyennes de $s_i\, s_f$ sur un ensemble canonique de réseaux parfaits, tandis que nos fonctions $\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)$ représentent les moyennes de $s_i\, s_f$ sur un ensemble microcanonique de réseaux parfaits d'énergie $E_P(J\,;s) = E$. D'où la relation

$$< s_i\, s_f(T) > = \frac{1}{Q_P(J,N,T)} \int_{-2NJ}^{2NJ} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \quad (58)$$

Kaufman et Onsager ont prouvé que

$$\lim_{T\to\infty} < s_i\, s_f(T) > = 0 \quad (59)$$

et que

$$< s_p.s_{p+1}(T) > \, > \, < s_{p+1}s_{p+2}(T) > \, > \, < s_{p+1}s_{p+3}(T) >, \quad 0 \leqslant T < \infty. \quad (60)$$

Tenant compte de (40) et de ce que $\Psi(E)$ est normalisée à l'unité, on trouve

$$\lim_{T\to\infty} < s_i\, s_f(T) > = \int_{-2NJ}^{2NJ} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, dE. \quad (61)$$

Nous conjecturons que

$$\Psi(E) = \Psi(-E) \quad (62)$$

parce que $Q_P(J, N, T) = Q_P(J, N, -T)$. La relation (62) n'est nullement indispensable à notre argumentation, elle permet seulement de simplifier légèrement la présentation. Les fonctions $\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(E)$ et $\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(E)$ ne sont certainement pas des fonctions impaires de E puisque

$$\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(\pm 2NJ) = \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(\pm 2NJ) = 1. \quad (63)$$

On peut écrire

$$\lim_{T\to\infty} < s_i\, s_f(T) > = \int_{-2NJ}^{-q\sqrt{2NJ}} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, dE + \int_{q\sqrt{2NJ}}^{2NJ} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, dE + \int_{-q\sqrt{2NJ}}^{q\sqrt{2NJ}} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, dE. \quad (64)$$

Les deux premières intégrales à droite dans (64) sont chacune inférieure en valeur absolue à $1/q^2$ en vertu de (42) et puisque

$$|\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)| \leqslant 1. \quad (65)$$

On a donc

$$\left| \int_{-q\sqrt{2NJ}}^{\sqrt{2NJ}} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, dE \right| < \frac{2}{q^2}. \quad (66)$$

Posons $\overline{\overline{s_i\, s_f}}(0) = a_{if}(N)$ et appliquons le théorème de la moyenne à gauche dans (66). Tenant compte du fait que $\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)$ est une fonction de $y = E/2NJ$ qui ne varie appréciablement que lorsque y varie de façon appréciable, il vient, en vertu de (42)

$$\left| \int_{-q\sqrt{2NJ}}^{q\sqrt{2NJ}} \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E)\, \Psi(E)\, dE \right| = |a_{if}(N)| \int_{-q\sqrt{2NJ}}^{q\sqrt{2NJ}} \Psi(E)\, dE > |a_{if}(N)| \left(1 - \frac{2}{q^2}\right). \quad (67)$$

On devra donc avoir

$$|a_{if}(N)| \left(1 - \frac{2}{q^2}\right) < \frac{2}{q^2} \quad (68)$$

ce qui entraîne

$$\lim_{N\to\infty} a_{if}(N) = 0. \quad (69)$$

L'équation (69) entraîne immédiatement la relation (50)

b) Nous allons montrer maintenant que

$$\overline{\overline{s_p s_{p+1}}}(E) > \overline{\overline{s_{p+1} s_{p+2}}}(E) > \overline{\overline{s_{p+1} s_{p+3}}}(E)$$

$$\text{pour} \quad -2NJ < E < 0. \tag{70}$$

Dans l'intégrale (58), la variable d'intégration E varie de $-2NJ$ à $2NJ$. Cependant, à chaque température T, on peut faire correspondre deux nombres $F_I(T)$ et $F_S(T)$ tels que seules les énergies comprises entre $F_I(T)$ et $F_S(T)$ contribuent effectivement à l'intégrale (58) :

$$Q_P(J, N, T) < s_i s_f(T) > = \int_{F_I(T)}^{F_S(T)} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE. \tag{71}$$

On a $F_I(0) \approx F_S(0) \approx -2NJ$. Pour déterminer les fonctions $F_I(T)$ et $F_S(T)$ lorsque $T \to \infty$, on ne pourra pas appliquer (42) à cause de (55). Nous utiliserons l'inégalité généralisée de Bienaymé et Tchebicheff démontrée dans l'appendice ; dans (A 1) et (A 2) nous remplaçons n par 2 :

$$\left| \int_{\eta p \tau_4}^{\eta 2NJ} \Psi(E)\, dE \right| < \frac{1}{p^4} \tag{72}$$

avec $\eta = \pm 1$, et où τ_4 est donné par (8). On a

$$Q_P(J, N, T) < s_i s_f(T) > = \int_{-2NJ}^{-p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE + \int_{p\tau_4}^{2NJ} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE$$

$$+ \int_{-p\tau_4}^{p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE. \tag{73}$$

Mais

$$\left| \int_{-2NJ}^{-p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| + \left| \int_{p\tau_4}^{2NJ} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| < \frac{2 e^{2NJ/kT}}{p^4} \tag{74}$$

en vertu de (65) et (72). Au voisinage de $y = 0$, on aura en tenant compte de (56) et (69)

$$\lim_{N \to \infty} \overline{\overline{s_i s_f}}(y) = c_1 y + c_2 y^2 + \dots, \qquad y = E/2NJ \tag{75}$$

d'où l'on tire, compte tenu de (62)

$$\int_{-p\tau_4}^{p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE = -\int_0^{p\tau_4} 2c_1 \frac{E}{2NJ}\, \Psi(E)\, \mathrm{sh}\left(\frac{E}{kT}\right) dE + \int_0^{p\tau_4} 2c_2 \left(\frac{E}{2NJ}\right)^2 \Psi(E)\, \mathrm{ch}\left(\frac{E}{kT}\right) dE$$

pourvu que

$$p\tau_4/2NJ \ll 1. \tag{76}$$

Lorsque la température T est suffisamment grande, soit $T > T_1$, on aura

$$\left| \int_0^{p\tau_4} c_1 \frac{E}{2NJ}\, \Psi(E)\, \mathrm{sh}\left(\frac{E}{kT}\right) dE \right| \ll \left| \int_0^{p\tau_4} c_2 \left(\frac{E}{2NJ}\right)^2 \Psi(E)\, \mathrm{ch}\left(\frac{E}{kT}\right) dE \right|.$$

Donc pour $T > T_1$

$$\left| \int_{-p\tau_4}^{p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| > |c_2| \int_0^{p\tau_4} \left(\frac{E}{2NJ}\right)^2 \Psi(E)\, \mathrm{ch}\left(\frac{E}{kT}\right) dE > \frac{|c_2|}{(2NJ)^2} \int_0^{p\tau_4} E^2\, \Psi(E)\, dE$$

d'où

$$\left| \int_{-p\tau_4}^{p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| > \frac{|c_2|}{(2NJ)^2}\, O(1)\, [\sqrt{2N}\, J]^2 \left[1 - \frac{2}{p^4}\right] \qquad (T > T_1). \tag{77}$$

Pour des températures T vérifiant les inégalités

$$kT > \frac{2NJ}{\log 2}, \qquad kT > kT_1 \tag{78}$$

on aura, en vertu de (74)

$$\left| \int_{-p\tau_4}^{p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| \gg \left| \int_{-2NJ}^{-p\tau_4} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| + \left| \int_{p\tau_4}^{2NJ} \overline{\overline{s_i s_f}}(E)\, \Psi(E)\, e^{-E/kT}\, dE \right| \tag{79}$$

à condition de choisir $p^4 \gg u(1)\, N$ ou

$$p \gg u(1)\, N^{1/4}, \qquad u(1) > 0 \tag{80}$$

$u(1)$ étant un facteur numérique indépendant de N. On voit que (80) est compatible avec (76) pourvu que N soit suffisamment grand, ce qui justifie l'utilisation du développement (75). Donc, pour des températures vérifiant (78), on aura certainement

$$-u(1)\,N^{3/4}\,J < F_I(T) < F_S(T) < u(1)\,N^{3/4}\,J. \tag{81}$$

Au cas où $c_1 = c_2 = 0$, on devra avoir recours à une inégalité de Bienaymé et Tchebicheff généralisée relative à un moment τ d'ordre supérieur à quatre, et l'on obtiendra de nouveau une inégalité du type (81).

On a

$$< s_p\,s_{p+1}(T) > - < s_{p+1}\,s_{p+2}(T) > = \frac{1}{Q_P(J,N,T)}\int_{F_I(T)}^{F_S(T)}\left[\overline{\overline{s_p\,s_{p+1}}}(E) - \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(E)\right]\Psi(E)\,e^{-E/kT}\,dE$$

$$= \left[\overline{\overline{s_p\,s_{p+1}}}(\tilde{E}(T)) - \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(\tilde{E}(T))\right]\int_{F_I(T)}^{F_S(T)}\Psi(E)\,e^{-E/kT}\,dE \tag{82}$$

par application du théorème de la moyenne. Les fonctions $F_I(T)$, $F_S(T)$ et $\tilde{E}(T)$ sont continues en T et l'on a

$$F_I(T) < \tilde{E}(T) < F_S(T). \tag{83}$$

Il résulte de (81) que lorsque T varie de 0 à ∞, la fonction $\tilde{E}(T)$ parcourt toutes les valeurs comprises entre $-2NJ$ et $-u(1)\,N^{3/4}\,J$. Les inégalités (60) de Kaufman et Onsager entraînent alors

$$\overline{\overline{s_p\,s_{p+1}}}(E) > \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(E)$$

$$\text{pour}\quad -2NJ \leqslant E < -u(1)\,N^{3/4}\,J$$

ou encore

$$\overline{\overline{s_p\,s_{p+1}}}(y) > \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(y)\quad\text{pour } -1 \leqslant y < 0. \tag{70}$$

On démontre de même que

$$\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(y) > \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(y)\quad\text{pour } -1 \leqslant y < 0. \tag{70}$$

c) Nous sommes maintenant en mesure de démontrer (54). De (70) et (11), il résulte que

$$\left.\begin{aligned}\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(y) &< -y\\ \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(y) &< -y\end{aligned}\right\}\quad -1 \leqslant y < 0. \tag{84}$$

Donc :

$$L(y) \equiv -4cNK - \overline{\overline{I}}(E) + \frac{m^2(E)}{kT}$$

$$= 4cNK\left[-1 + y + \frac{K}{kT}\left(1 + 2\,\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}}(y)\right.\right.$$

$$\left.\left. + \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}}(y) - 4y^2\right)\right]$$

$$< 4cNK\left[-\frac{4K}{kT}y^2 + \left(1 - \frac{3K}{kT}\right)y + \frac{K}{kT} - 1\right]. \tag{85}$$

On trouve que le discriminant du polynôme en y qui figure entre crochets à droite dans (85) est négatif pour

$$20{,}8\,K > kT > 1{,}2\,K. \tag{86}$$

Compte tenu de (39), il en résulte que $L(y)$ est négatif lorsque $T > 1{,}2\,K/k$ et que $-1 \leqslant y < 0$. Donc, à condition que

$$1{,}66\,J > K > 0 \tag{87}$$

l'inégalité (51) entraîne l'inégalité (54) pour $-2NJ < E < 0$.

d) Compte tenu de (36), (38), (45) et (53), on aura

$$Q(N,T) = \int_{-2NJ}^{0} dE\,\Psi(E)\,e^{-(E+\overline{\overline{I}}(E))/kT}\,e^{m^2(E)/2k^2T^2}$$

$$= e^{m^2[\overline{\overline{E}}(T)]/2k^2T^2}\,Q_P(J, N, T(1 + 2cK/J)) \tag{88}$$

avec

$$-2NJ < \overline{\overline{E}}(T) < 0,\quad (2J/k < T < 3J/k). \tag{89}$$

La fonction $\overline{\overline{E}}(T)$ est ici une fonction très lentement variable de T. En effet, la fonction $e^{m^2(E)/2k^2T^2}$ est une fonction de E très rapidement variable dans l'intervalle $(-2NJ, 0)$ puisque $m^2(E)$ est proportionnel à N et que

$$m^2(-2NJ) = 0,\qquad m^2(0) = 4cNK^2.$$

Il en résulte que la « valeur moyenne » $\overline{\overline{E}}(T)$ qui figure dans (88) doit être voisine de la valeur E_m qui rend $m^2(E)$ maximum dans l'intervalle $(-2NJ, 0)$

$$\overline{\overline{E}}(T) \approx E_m,\qquad (2J/k < T < 3J/k). \tag{90}$$

On a, d'après (84)

$$m^2(E) < 4cNK^2(1 - 3y - 4y^2),\qquad (-1 \leqslant y < 0).$$

La valeur maximum de $[1 - 3y - 4y^2]$ est 25/16, il en résulte donc que

$$4cNK^2 \leqslant m^2[\overline{\overline{E}}(T)] \leqslant \frac{25}{4}\,cNK^2. \tag{91}$$

6. **La fonction de partition du réseau imparfait aux basses températures.** — Lorsque

$$J/kT \gg 1 \tag{92}$$

$e^{-E/kT}$ est une fonction beaucoup plus rapidement variable de E que la fonction $\Psi(E)$. Seuls contribueront donc à la fonction de partition $Q(N, T)$, pour des températures vérifiant (92), les états

excités d'énergie inférieure à

$$-2NJ\left(1-O(1)\frac{kT}{J}\right),$$

c'est-à-dire que

$$E_I(T) = -2NJ,$$

$$E_S(T) = -2NJ\left(1-O(1)\frac{kT}{J}\right), \qquad O(1) > 0. \quad (93)$$

Tenant compte de ce que les valeurs propres $E_P(J\,;s)$ forment en réalité un spectre discontinu, on pourra écrire (71) sous la forme

$$Q_P(J,N,T) < s_i\, s_f(T) > = \sum_{E_q=-2NJ}^{F_S(T)} \Psi(E_q)\, e^{-E_q/kT}\, \overline{\overline{s_i\, s_f}}(E_q) \quad (94)$$

où $\Psi(E_q)$ désigne l'ordre de dégénérescence du niveau $E_P(J\,;s) = E_q$. Seuls interviennent effectivement dans (94) les $\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E_q)$ dont le coefficient $\Psi(E_q)\, e^{-E_q/kT}$ n'est pas négligeable et puisqu'au voisinage de $E_q = -2NJ$, $\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E_q) \neq 0$, on aura

$$F_S(T) \approx E_S(T), \qquad (T \ll J/k). \quad (95)$$

Soit $d(T)$ le nombre de niveaux $E_P(J\,;s)$ d'énergie distincte compris entre $-2NJ$ et $E_S(T)$, nous désignerons ces niveaux par E_1, E_2, ..., $E_{d(T)} = E_S(T)$. C'est sur ces niveaux que porte la sommation (94). On pourra écrire l'équation (94) pour les températures $T_1 = \dfrac{T}{d(T)}$, $T_2 = \dfrac{2T}{d(T)}, \ldots$, $T_{d(T)} = T$, et l'on aura par conséquent

$$\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E_q) = \frac{\begin{vmatrix} \delta_{11}, & \ldots & \delta_{1q-1}, & Q_P(J,N,T_1) < s_i\, s_f(T_1) >, & \delta_{1q+1}, & \ldots & \delta_{1d} \\ \delta_{21} & & \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \delta_{l1}, & \ldots & \delta_{lq-1}, & Q_P(J,N,T_l) < s_i\, s_f(T_l) > & \delta_{lq+1}, & \ldots & \delta_{ld} \\ \cdot & & \cdot & \cdot & & & \cdot \\ \delta_{d1}, & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \delta_{dd} \end{vmatrix}}{|\delta_{lq}|} \quad (96)$$

où $|\delta_{lq}|$ représente le déterminant des δ_{lq} donnés par

$$\delta_{lq} = \Psi(E_q)\, e^{-E_q/kT_l} \quad (97)$$

Kaufman et Onsager [5] ont montré que lorsque $J/kT \gg 1$, on a

$$< s_i\, s_f(T) > \approx < s_p\, s_{p+1}(T) > \quad (98)$$

p et $p+1$ étant deux sites voisins. Il résulte alors de (96) que

$$\overline{\overline{s_i\, s_f}}(E) \approx \overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E) = -E/2NJ = -y,$$

$$(-2NJ \leqslant E < E_S(T)). \quad (99)$$

L'égalité (96) permet de comprendre pourquoi $\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+2}}}(y)$ et $\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+3}}}(y)$ sont deux fonctions lentement variables de y. En effet, les résultats de Kaufman et Onsager montrent que les deux expressions

$$\frac{< s_p\, s_{p+1}(T) > - < s_{p+1}\, s_{p+2}(T) >}{< s_p\, s_{p+1}(T) >}$$

et

$$\frac{< s_p\, s_{p+1}(T) > - < s_{p+1}\, s_{p+3}(T) >}{< s_p\, s_{p+1}(T) >} \quad (100)$$

sont des fonctions monotones et lentement variables de T, qui croissent de 0 à 0,3 et de 0 à 0,4 respectivement lorsque T varie de 0 à T_{cP}. Il résulte alors de (96) que

$$\frac{\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E) - \overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+2}}}(E)}{\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E)} < O(1)$$

$$\frac{\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E) - \overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+3}}}(E)}{\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(E)} < O(1) \quad (101)$$

pour $-2NJ < E < E_0 < 0$, où $E_0 < 0$ est un nombre très petit en module. Puisque

$$\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(y) = -y,$$

on voit que $\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+2}}}(y)$ et $\overline{\overline{s_{p+1}\, s_{p+3}}}(y)$ sont des fonctions lentement variables de y pour $-1 \leqslant y < 0$, tout comme la fonction $\overline{\overline{s_p\, s_{p+1}}}(y)$.

On a, en vertu de (99) et (33)

$$m^2(y) = 4cNK^2(1-3y-4y^2),$$

$$(-1 \leqslant y < -1 + O(1)\, kT/J). \quad (102)$$

Posons

$$y = E/2NJ = -1 + \varepsilon. \quad (103)$$

On trouve que $L(y) < 0$ pour

$0 \leqslant \varepsilon < 2kT/8{,}3\, J < 0{,}40\, kT/K$ (voir (85) et (87)).

On déduit alors de (36), (38), (43), (93), (102) et (103) que

$$Q(N,T) = 2NJ \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=O(1)\frac{kT}{J}} d\varepsilon\, \Psi(E)\, e^{-(E+\bar{\bar{I}}(E))/kT}\, e^{m^2(E)/2k^2T^2}\, F(\varepsilon) \quad (104)$$

avec

$$F(\varepsilon) = \left[\int_{-\infty}^{\frac{4}{\sqrt{40}}\sqrt{cN\varepsilon}} e^{-v^2}\, dv\right]^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{\frac{4}{\sqrt{40}}\sqrt{cN\varepsilon}(1+5K/kT)} e^{-v^2}\, dv. \quad (105)$$

On a, quel que soit $\varepsilon > 0$,

$$1 \leqslant F(\varepsilon) < 2 \quad (106)$$

De plus,

$$\begin{cases} F(\varepsilon) \approx 1 \quad \text{pour} \quad \varepsilon > 100/cN \\ F(0) = 1. \end{cases} \quad (107)$$

Appliquons à (104) le théorème de la moyenne, il vient

$$Q(N, T) = e^{m^2[\overline{\overline{E}}(T)]/2k^2T^2}\, F[\overline{\overline{E}}(T)] \, Q_P(J, N, T(1 + 2cK/J)). \quad (108)$$

Comme au paragraphe précédent, la « valeur moyenne » $\overline{\overline{E}}(T)$ qui figure dans (108) doit être voisine de la valeur $E_m(T)$ qui rend $m^2(E)$ maximum dans l'intervalle

$$(-2NJ, \ -2NJ(1 - O(1)\, kT/J)).$$

On déduit de (102) que ($O(1) > 0$)

$$\overline{\overline{E}}(T) \approx E_m(T) = -2NJ(1 - 0(1)kT/J) \quad (109)$$

d'où en vertu de (102) et (108)

$$Q(N,T) = e^{10\,O(1)cNK^2/JkT}\, Q_P(J,N,T(1 + 2cK/J)). \quad (110)$$

7. **Propriétés thermodynamiques du réseau carré imparfait.** — L'énergie interne U et la chaleur spécifique C du réseau carré imparfait sont données pour N très grand, par

$$U(T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Q(N, T)$$

$$= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \log Q(N, T) \quad (111)$$

$$C(T) = \frac{\partial U(T)}{\partial T}. \quad (112)$$

Posons $\gamma = 1 - 2cK/J$.

a) Aux températures très élevées, on a en vertu de (49)

$$U(T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{m^2(0)}{2k^2\,T^2} + \log Q_P(J, N, T(1 + 2cK/J))\right]$$

$$= -\frac{m^2(0)}{kT} + \gamma U_P(J, N, T(1 + 2cK/J)) \quad (113)$$

$$C(T) = \frac{m^2(0)}{kT^2} + C_P(J, N, T(1 + 2cK/J)) \quad (114)$$

$U_P(J, N, T)$ et $C_P(J, N, T)$ désignent l'énergie interne et la chaleur spécifique d'un réseau carré parfait de N spins à la température T

$$U_P(J, N, T) = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} Q_P(J, N, T) \quad (115)$$

$$C_P(J, N, T) = \frac{\partial U_P}{\partial T}(J, N, T). \quad (116)$$

b) Aux températures comprises entre $2J/k$ et $3J/k$, on a en vertu de (88) et (90)

$$U(T) = -\frac{m^2(E_m)}{kT} + \gamma U_P\left(J, N, T\left(1 + 2c\frac{K}{J}\right)\right) \quad (117)$$

$$C(T) = \frac{m^2(E_m)}{kT^2} + C_P\left(J, N, T\left(1 + 2c\frac{K}{J}\right)\right). \quad (118)$$

Onsager a montré que $C_P(J, N, T)$ présente à la température $T_{cP} = 2{,}27\ J/k$ une divergence logarithmique. On en déduit que le réseau carré imparfait, à l'approximation d'Ising, subit une transition de phase à la température T_c donnée par

$$T_c = T_{cP}(1 - 2cK/J) = T_{cP} + \Delta T_c. \quad (119)$$

Ainsi, l'introduction dans le réseau carré parfait d'imperfections de réseau du type considéré ici a pour effet de modifier la température de Curie T_{cP} du réseau parfait d'une quantité ΔT_c donnée par

$$\Delta T_c = -2c\frac{K}{J} T_{cP} \quad (120)$$

proportionnelle à la concentration c des imperfections. A la température T_c, la chaleur spécifique du réseau carré imparfait présente une divergence logarithmique. A cet égard, la transition de phase subie par le réseau imparfait est de nature analogue à celle subie par le réseau parfait. Aux températures inférieures à T_c, le réseau carré imparfait présente une aimantation spontanée. Le calcul de cette aimantation en fonction de la température nécessite que l'on place le réseau imparfait dans un champ magnétique, nous n'effectuerons pas ce calcul ici.

c) Aux basses températures, on a en vertu de (110)

$$U(T) = -\frac{10\,O(1)\,cNK^2}{J} + \gamma U_P\left(J, N, T\left(1 + 2c\frac{K}{J}\right)\right) \quad (121)$$

$$C(T) = C_P\left(J, N, T\left(1 + 2c\frac{K}{J}\right)\right). \quad (122)$$

L'aimantation, lorsque $T \to 0$, tend vers sa valeur de saturation

$$M(0) = N(1 - c)\,\mu + cN\mu'. \quad (123)$$

8. **Propriétés thermodynamiques du réseau cubique simple imparfait.** — La fonction de partition du modèle d'Ising à réseau cubique parfait n'a pas encore pu être calculée rigoureusement, et il en résulte que ni la nature de la transition de phase subie par le réseau cubique parfait, ni la tempéra-

ture T_{cP} de cette transition ne sont encore connues exactement. Cependant, nous pourrons comparer les propriétés thermodynamiques d'un réseau cubique simple imparfait à celles du réseau cubique simple parfait (supposées connues). En particulier, nous pourrons situer la température de transition de ce réseau cubique imparfait par rapport à celle du réseau cubique parfait.

Il suffira à cet effet de reprendre pour le réseau cubique imparfait tous les raisonnements exposés précédemment pour le réseau carré imparfait. Pour un réseau cubique imparfait, (32) est encore valable mais avec

$$\bar{\bar{I}}(E) = -2c(K/J)\,E \qquad (124)$$

$$m^2(E) = 6cNK^2\left[1 + 4\overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+2}}} + \overline{\overline{s_{p+1}\,s_{p+3}}} - \frac{2}{3}\frac{E^2}{N^2J^2}\right]. \qquad (125)$$

Il est certain que les relations (59) et (60) démontrées par Kaufman et Onsager pour un réseau carré parfait, subsistent pour un réseau cubique parfait. On démontre alors, tout comme aux paragraphes 4, 5 et 7 les relations (49), (88), (90), puis (113), (114), (117) et (118). Cette fois U_P et C_P désignent l'énergie interne et la chaleur spécifique d'un réseau cubique parfait de N spins, et l'on a

$$m^2(0) = 6cNK^2.$$

La température de transition du réseau cubique parfait est voisine de 4,5 J/k ; les relations (88), (90), (117) et (118) pour le réseau cubique seront valables au voisinage de cette température. Ainsi, le réseau cubique imparfait subit, à l'approximation d'Ising, une transition de phase à la température T_c donnée par

$$T_c = T_{cP}(1 - 2cK/J) \qquad (126)$$

T_{cP} étant la température de transition du réseau cubique parfait. Cette transition du réseau cubique imparfait est de nature analogue à celle subie par le réseau cubique parfait : $U(T_c)$ et $C(T_c)$ présentent les mêmes singularités que $U_P(J, N, T_{cP})$ et $C_P(J, N, T_{cP})$. Notons que (126) est valable à condition que $K > 0$ vérifie une inégalité du type (87).

Pour terminer, il convient de signaler que Isihara [6] a abordé des problèmes identiques à ceux traités ici à l'aide du modèle sphérique de Berlin, Kac et Montroll, mais les résultats qu'il obtient ne concordent pas numériquement avec les nôtres. Ce fait provient sans doute de ce que le modèle sphérique constitue une approximation assez grossière du modèle d'Ising.

9. **Discussion des résultats expérimentaux.** — Résumons d'abord les principales approximations contenues dans le modèle d'Ising :

a) Le modèle d'Ising remplace l'interaction réelle [1] entre spins électroniques par l'interaction plus simple $-J\sigma_{zi}\,\sigma_{zk} = -J\sigma_i\,\sigma_k$.

b) Les spins électroniques qui interagissent sont supposés fixes dans le cristal, liés aux ions métalliques. Basé sur l'approximation de Heitler et London, le modèle d'Ising, tout comme le modèle des ondes de spin de F. Bloch, ne peut donc tenir compte de la structure de bande du spectre d'énergie des électrons dans le métal.

c) Le modèle d'Ising ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins.

On remarquera que c'est l'hypothèse *b*) qui justifie l'emploi, pour le calcul de la fonction de partition, de la statistique de Boltzmann.

Notons d'abord que l'un des résultats essentiels de notre travail, à savoir que la présence d'un pourcentage atomique d'imperfections inférieur à 10 % ne modifie pas la nature de la transition de phase subie par le cristal imparfait, est confirmé par l'ensemble des résultats expérimentaux.

L'expérience montre que certaines propriétés thermodynamiques d'un cristal ferromagnétique imparfait (telles que la température de Curie et l'aimantation de saturation) varient très « lentement » avec la concentration c des imperfections de spin alors qu'au contraire, d'autres grandeurs thermodynamiques (telles que la perméabilité, le champ coercitif, etc...) varient très rapidement en fonction de c.

Les résultats théoriques obtenus aux paragraphes 7 et 8 *fournissent une explication générale de la variation lente de la température de Curie et de l'aimantation de saturation d'un cristal imparfait en fonction de* c. *C'est là un second résultat essentiel de notre travail.*

Mais on peut montrer que ni dans le cadre de l'approximation d'Ising, ni dans le cadre de l'approximation des ondes de spin avec couplage isotropique $-2J\,\vec{s}_i\,\vec{s}_k$, il n'est possible d'expliquer la variation très rapide de la perméabilité etc... en fonction de c. Cette variation très rapide est sans doute due aux déformations des domaines ferromagnétiques provoquées par les imperfections de spin, et l'existence de ces domaines ne peut être déduite à l'aide du modèle d'Ising (ni à l'aide des ondes de spin à couplage isotropique). Les grandeurs thermodynamiques qui varient rapidement avec c seront donc exclues de la discussion qui va suivre. En particulier, la courbe technique d'aimantation est donc exclue.

Les imperfections de spin peuvent être divisées, un peu schématiquement, en deux catégories :

1) Les sites vacants, déformations de réseau ; la

[1] Cette interaction réelle comprend l'interaction coulombienne $-2J\,\vec{\sigma}_i\,\vec{\sigma}_k$ et des interactions anisotropiques (pseudo-dipolaires, quadrupolaires, etc...) induites par le couplage spin-orbite.

présence d'impuretés constituées d'atomes de gaz rares (Ar, Kr, Xe, ...).

2) La présence d'impuretés constituées d'atomes d'éléments possédant des configurations électroniques non saturées (par ex. : Cu, Zn, Si, ...). L'introduction de telles imperfections dans un cristal ferromagnétique parfait provoque, comme nous allons le montrer, une modification de la distribution des charges électroniques dans tout le cristal (et non pas seulement au voisinage des sites imparfaits).

La discussion des résultats expérimentaux concernant les imperfections du deuxième type est très intéressante parce qu'elle éclaire les limites de validité du modèle d'Ising. Cette discussion montrera clairement que la principale faiblesse du modèle d'Ising provient de l'approximation *b*).

Les résultats expérimentaux quantitativement les plus nets, concernant les imperfections de spin du deuxième type, sont ceux de Marian [7, 8] et portent sur la variation de la température de Curie des alliages ferromagnétiques en fonction de leur composition. Marian introduit dans du nickel un métal non ferromagnétique (Cu, Zn, Al, ...) et constate que la température de Curie de l'alliage ainsi obtenu décroît linéairement en fonction de la concentration c du métal introduit. Cette décroissance linéaire ne vaut pas seulement pour des concentrations c très faibles, mais également pour des concentrations importantes. Le tableau I résume les résultats expérimentaux de Marian ; les valeurs du rapport K/J qui y figurent ont été calculées en comparant les valeurs expérimentales de ΔT_c avec la valeur théorique (120). Ces valeurs montrent que la théorie fournit l'ordre de grandeur correct du phénomène.

TABLEAU I

Élément introduit dans Ni	Nombre d'électrons de valence de l'élément introduit	K/J
—	—	—
Cu	1	0,9
Zn	2	1,4
Al	3	2,1
Si	4	3,2
Pd	.	0,3

L'état fondamental du palladium atomique est un état ${}^1S_0$, de même que l'état fondamental du zinc atomique. Cependant, le déplacement du point de Curie provoqué par ces deux métaux dans le nickel est très différent. On doit en conclure que la substitution d'un atome de palladium ou de zinc à un atome de nickel provoque une modification de la distribution des charges électroniques dans le nickel. Si cette modification ne s'étendait qu'au voisinage du site imparfait, on ne pourrait pas comprendre que $\Delta T_c(c)$ soit une fonction linéaire de c pour des concentrations c importantes. (Rappelons que la formule (120) ne vaut que pour $c \ll 1$.) Il faut donc admettre que la modification du « nuage » électronique affecte tout le cristal de nickel. Ainsi, on rencontre, dans l'interprétation des expériences de Marian, des difficultés analogues à celles que rencontre la théorie des ondes de spin pour rendre compte du fait que l'aimantation de saturation par atome ne s'exprime pas par un nombre entier de magnétons de Bohr. Ces difficultés sont inhérentes à l'approximation de Heitler et London (hypothèse *b*)). Stoner [9] a donné une argumentation simplifiée à l'extrême, mais qui permet néanmoins de penser que ces valeurs de l'aimantation trouveront leur explication naturelle dans le cadre du modèle des bandes. C'est à des conceptions analogues qu'il faut recourir pour comprendre les valeurs de K/J du tableau I. Ces conceptions, strictement, sortent du cadre de l'approximation d'Ising, mais nous les exposerons néanmoins en utilisant à la fois les images physiques de la théorie des bandes et du modèle d'Ising.

Le ferromagnétisme du nickel est dû à la présence d'une couche électronique $3d$ non saturée.

[D'après les déterminations les plus récentes [10], le nickel métallique posséderait 9,7 électrons $3d$, il manque donc 0,3 électron pour saturer la couche $3d$.] Dans le modèle d'Ising, les électrons $3d$ sont supposés liés à leurs ions Ni respectifs et la quantité $J \sum \sigma_i \sigma_k$ représente, à une constante additive près, l'énergie d'interaction coulombienne entre toutes les couches électroniques $3d$ voisines. Introduisons dans le nickel cN atomes A, possédant chacun z électrons de valence, les couches électroniques internes de A étant supposées saturées. Les cNz électrons de valence des atomes A vont se répartir dans les bandes $3d$ et $4s$ du nickel. Supposons qu'il soit alors encore possible d'utiliser le modèle d'Ising et d'exprimer l'énergie d'interaction entre toutes les couches électroniques $3d$ des ions Ni ainsi modifiés par un terme de la forme

$$- J(cN, z) \sum_{\substack{i \neq p \\ k \neq p}} \sigma_i \sigma_k$$

les sites p désignant les sites occupés par les atomes A. L'hamiltonien du nickel, après introduction des cN atomes A, sera de la forme

$$- J(cN, z) \sum_{i<k=1}^{N} \sigma_i \sigma_k + [J(cN, z) - J'(A, cN)] \sum_p \sigma_p \sum_j \sigma_{p+j}.$$

Lorsque le nombre cN d'atomes A introduits aura atteint la valeur $c_0 N$ suffisante pour saturer la bande $3d$ du nickel, on aura

$$J(c_0 N, z) = 0 \qquad J'(A, c_0 N) = 0 \tag{127}$$

puisqu'une couche électronique saturée ne contribue pas aux interactions d'échange [11].

On voit ainsi que l'abaissement de la tempé-

rature de Curie provoqué par l'introduction dans le cristal Ni parfait d'une concentration c d'un élément A, abaissement égal à

$$O(1)\,\frac{(J(0,z)-J(cN,z))}{k} + 2c\left[1-\frac{J'(A,cN)}{J(cN,z)}\right]O(1)\,\frac{J(cN,z)}{k} \quad \text{pour } c \ll 1$$

doit être d'autant plus grand que la « valence » z de A est plus grande. Cette déduction est vérifiée expérimentalement comme le montre le tableau I. Les relations (127) sont également vérifiées puisqu'on trouve que la température de Curie s'annule et devient « négative » lorsque la concentration c de A dépasse une certaine valeur c_0. Ainsi, la juxtaposition du modèle d'Ising et du modèle des bandes nous a permis d'obtenir une interprétation semi-quantitative des expériences de Marian, mais une telle juxtaposition ne saurait être théoriquement satisfaisante.

Nous pensons qu'une analyse quantitative précise et complète des valeurs K/J du tableau I, et plus généralement du comportement des alliages ferromagnétiques au voisinage de la température de Curie, ne peut être donnée dans le cadre de l'approximation de Heitler et London. Il semble que l'on ne puisse négliger complètement la mobilité des électrons « ferromagnétiques » $3d$ et la structure de bande du spectre d'énergie de ces électrons, et d'autre part, il est difficile de concilier, en logique, ces concepts avec l'approximation de Heitler et London. En revanche, la théorie du modèle d'Ising à réseau imparfait exposée ici s'appliquera correctement à l'étude des propriétés magnétiques des cristaux imparfaits faiblement conducteurs de l'électricité.

APPENDICE

INÉGALITÉ DE BIENAYMÉ-TCHEBICHEFF GÉNÉRALISÉE

Soit $\mathcal{E}$ une variable aléatoire, et désignons par $\Psi(E)\,\mathrm{d}E$ la probabilité que cette variable prenne des valeurs comprises entre E et $E + \mathrm{d}E$. Le 2n^ième^ moment est donné par

$$\overline{E^{2n}} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^{2n}\,\Psi(E)\,\mathrm{d}E = (\tau_{2n})^{2n}, \quad \tau_{2n} > 0$$

en supposant que l'intégrale converge et que

$$\overline{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} E\,\Psi(E)\,\mathrm{d}E = 0.$$

On a évidemment

$$(q\tau_{2n})^{2n}\int_{q\tau_{2n}}^{\infty}\Psi(E)\,\mathrm{d}E < \int_{q\tau_{2n}}^{\infty} E^{2n}\,\Psi(E)\,\mathrm{d}E < (\tau_{2n})^{2n}$$

où q est un nombre positif. On en tire

$$\int_{q\tau_{2n}}^{\infty}\Psi(E)\,\mathrm{d}E < 1/q^{2n}. \qquad \text{(A 1)}$$

On démontre de même que

$$\int_{-\infty}^{-q\tau_{2n}}\Psi(E)\,\mathrm{d}E < 1/q^{2n} \qquad \text{(A 2)}$$

(A 1) et (A 2) constituent l'inégalité de Bienaymé et Tchebicheff généralisée. Bienaymé et Tchebicheff ont démontré cette inégalité pour $n = 1$ [12].

Manuscrit reçu le 22 juin 1959

BIBLIOGRAPHIE

[1] ISING (E.), *Z. Physik*, 1925, **31**, 253. NEWELL (G.) et MONTROLL (E.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 353.
[2] ONSAGER (L.), *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 117.
[3] PEIERLS (R.), *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1936, **32**, 477. YANG (C. N.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 809.
[4] KRAMERS et WANNIER, *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 252, 263.
[5] KAUFMAN (B.) et ONSAGER (L.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1244.
[6] ISIHARA (A.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 619. BERLIN (T.) KAC (M.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 821.
[7] MARIAN (V.), *Ann. Physique*, 1937, **7**, 459.
[8] BOZORTH (R.), Ferromagnetism, Van Nostrand Company, 1951, p. 721.
[9] STONER (E.), *Phil. Mag.*, 1933, **15**, 1018. STONER (E.), *Proc. Roy. Soc.* (London), 1938, A **165**, 372.
[10] WEISS (R. J.) et DE MARCO (J. J.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 59.
[11] VAN VLECK (J. H.), The Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932, p. 321.
[12] HADAMARD (J.), Cours d'analyse, II, Hermann, Paris, 1930, p. 565.
[13] SEIDEN (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 389. SEIDEN (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 2313.

SUR LE DÉCLIN DE LA PHOSPHORESCENCE DES SULFURES DE ZINC

Par M. JEAN SADDY,

Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences de Paris
(avec la collaboration technique de Mlle M.-C. Huard)

Résumé. — La loi de déclin de la phosphorescence en fonction du temps permet de remonter à la distribution des pièges à électrons présents dans le corps étudié. Mais pour obtenir des renseignements valables sur cette distribution, il faut, d'une part avoir mesuré l'intensité lumineuse avec précision sur un grand intervalle de temps, et d'autre part avoir décomposé la loi de déclin en exponentielles d'une façon suffisamment correcte. La distribution des pièges ainsi déterminée est bien représentée par un groupe de Gauss.

La distribution des pièges ainsi déterminée est bien représentée par un groupe de Gauss.

La loi de déclin en résulte par une intégrale portant sur l'ensemble des profondeurs du groupe ; cette intégrale se laisse représenter, en pratique, par une décomposition en somme d'exponentielles convenables, La meilleure décomposition fait intervenir des exponentielles représentant les contributions successives de pièges de profondeurs équidistantes, pris au sein du groupe.

Abstract. — The phosphorescence decay law, as a time-function, allows one to reconstruct the distribution of the electron traps present in the material studied. But, to obtain valid informations about that distribution, it was necessary, on the one hand, to measure the brightness over a long interval of time, and, on the other hand, to analyse the decay law exponentials with sufficient accuracy.

The trap distribution so determined is well represented by a Gaussian group. The decay law results from it by an integral concerning the depth of te group, as a whole. That integral may be represented, in practice, by an analysis into a suitable sum of exponential functions. The best analysis makes use of exponentials representing the successive contribution of traps of equidistant depth, taken within the group.

I. Introduction : Recherche de la meilleure représentation mathématique du déclin.

1. — La théorie du déclin des « phosphores » a été recherchée par de nombreux observateurs, en particulier celle relative au sulfure de zinc activé par des traces de cuivre. Dans le but de trouver quelques éclaircissements à ce problème, j'ai repris depuis deux ans des études antérieures [1] après avoir apporté certains perfectionnements au photomètre utilisé pour les mesures de luminance [2]. C'est en effet la méthode photométrique qui donne les meilleures résultats tant que l'intensité lumineuse à évaluer reste supérieure à 1 % de l'intensité sous excitation. Il est commode expérimentalement d'étudier le déclin au moyen d'un photomultiplicateur, et c'est ce qui est fait par la plupart des auteurs ; mais l'intervalle de sensibilité de l'appareil de mesure est alors généralement insuffisant pour permettre l'observation d'une *longue durée* de déclin, condition essentielle pour que la méthode exposée ci-dessous ne fournisse pas simplement un étroit morceau de la distribution des pièges.

De nouvelles expériences, portant sur un sulfure de zinc contenant 7.10^{-5} g de cuivre par gramme de SZn, permettent de confirmer que l'on peut représenter le déclin d'un SZn(Cu) — *excité au préalable « à saturation »* — par une *somme de termes de forme exponentielle* en fonction du temps :

$$\mathcal{L} = \Sigma\, \mathcal{L}_i\, e^{-k_i t}. \qquad (1)$$

$\mathcal{L}_i$ = luminance du produit au temps t.

2. — Rappelons brièvement la méthode suivie pour obtenir cette décomposition : On admet qu'au bout d'un temps suffisamment grand l'expression de la luminance se réduit à un seul terme exponentiel $\mathcal{L}_1\, e^{-k_1 t}$, tous les autres termes étant devenus pratiquement nuls.

On a :

$$\log \mathcal{L} = \log \mathcal{L}_1 - k_1\, Mt \qquad (M = \log e = 0{,}4343).$$

Log $\mathcal{L}$ est donc une fonction linéaire de t, pour les grandes valeurs de t, ce qui permet de déterminer graphiquement les paramètres $\mathcal{L}_1$ et k_1 de la première exponentielle (*fig.* 1).

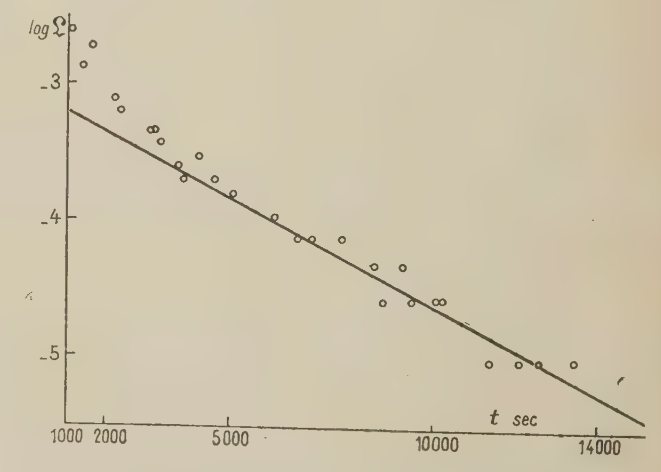


FIG. 1. — Droite logarithmique pour la décomposition Σ. Détermination de la 1re exponentielle.

Pour des temps plus courts, on admet que l'on peut écrire :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \, e^{-k_1 t} + \mathcal{L}_2 \, e^{-k_2 t}.$$

D'où :

$$\log (\mathcal{L} - \mathcal{L}_1 \, e^{-k_1 t}) = \log \mathcal{L}_2 - k_2 \, M t.$$

Le premier membre est maintenant connu ; on procède comme ci-dessus pour obtenir $\mathcal{L}_2$ et k_2.

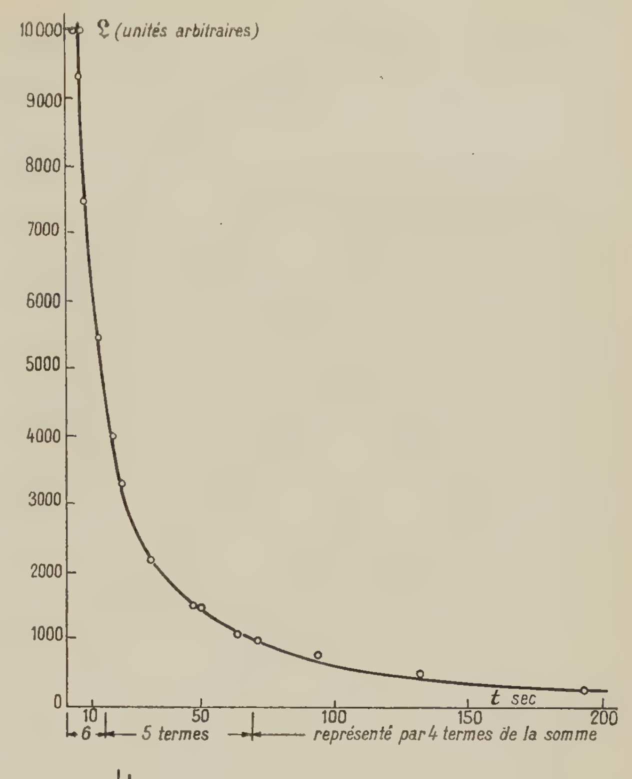
De proche en proche, on obtient ainsi un ensemble de plusieurs exponentielles (généralement entre cinq et douze, suivant le produit étudié, les conditions d'excitation et les circonstances du déclin : température notamment). Chaque exponentielle correspond, comme on le verra, à un point de la distribution des pièges, de sorte qu'on n'a pas intérêt à réduire le nombre des exponentielles pour avoir une formule plus simple de la loi de déclin ; au contraire, plus le nombre des termes est grand, plus cette distribution est déterminée avec précision.

Afin de rendre plus précise la méthode de décomposition, on détermine les limites entre lesquelles chaque droite logarithmique peut être considérée comme valable : à cet effet on cherche dans quel domaine des temps un point de la droite logarithmique correspond à un point convenablement placé sur la courbe réelle de déclin. On peut ainsi diviser cette courbe en arcs successifs correspondant chacun à un nombre déterminé de termes exponentiels (*fig.* 2*a* et 2*b*). La méthode d'étude de la distribution des pièges par analyse du déclin est ainsi nettement plus longue à appliquer que la méthode, aujourd'hui classique, des « courbes de thermoluminescence » (glow curves) ; mais on atteint cette dristribution avec une bien meilleure précision.

3. — Les observations ont porté sur un temps total de déclin de plus de trois heures et demie (à température de 22 °C) et ont donné lieu à une centaine de mesures photométriques. La décomposition en exponentielles a donné :

$$\mathcal{L} = 1\,820.10^{-4} \, e^{-1234,6.10^{-4} t} + 7\,943.10^{-4} \, e^{-755,3.10^{-4} t} + 1\,738.10^{-4} \, e^{-149,2.10^{-4} t} + 422.10^{-4} \, e^{-47,9.10^{-4} t} + 63,1.10^{-4} \, e^{-15.10^{-4} t} + 9,1.10^{-4} \, e^{-3,45.10^{-4} t}. \quad (2)$$

Le tableau I compare un certain nombre de



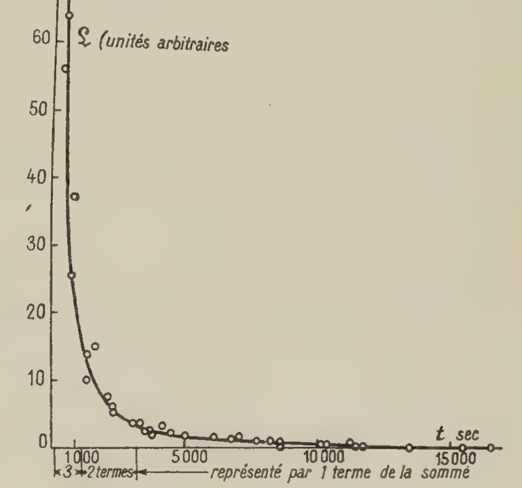


FIG. 2. — Courbes de déclin : *a*) déclin $\mathcal{L} = f(t)$ < 200 s ; *b*) déclin $\mathcal{L} = f(t)$ $200 < t < 20\,000$ s.

TABLEAU I

t (sec)	7	9	21	49	133	194	309	390 6 mn 30 s	1 398	2 390 40 mn	6 114 1 h 42 mn	10 091 2 h 3/4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\mathcal{L} \times 10^4$ (expéri.)	7 515	6 562	3 300	1 420	514	308	153	106	13,4	5,97	1,097	0,274
$\mathcal{L} \times 10^4$ (calculée)	7 462	6 596	3 462	1 419	510	309	156	109,8	13,9	5,77	1,104	0,279
erreur relat. %	— 0,6	+ 0,5	+ 4,6	0	— 0,7	+ 0,3	+ 1,9	+ 3,6	+ 3,7	— 3,3	+ 1,5	+ 1,8

valeurs expérimentales de $\mathcal{L}$ et les valeurs calculées par la formule (2).

Le déclin observé peut donc se représenter d'une manière satisfaisante par la formule (1).

II. Détermination des profondeurs des pièges responsables de la phosphorescence.

1. — On sait que les coefficients k_i de la formule (1) représentent les inverses des durées de vies moyennes τ_i des électrons répartis au temps $t = 0$ dans les différents niveaux où ils sont piégés. Plus précisément : chaque τ_i constitue une *moyenne* des vies d'un certain intervalle de la distribution des pièges.

On peut en déduire [3] la distribution des profondeurs E_i de ces pièges en utilisant la formule :

$$k_i = 1/\tau_i = s.\exp(-E_i/KT) \qquad \text{(Mott et Gurney)}$$

avec : $1/s = 10^{-9}$ seconde, valeur généralement adoptée pour le SZn(Cu) (Randall et Wilkins).

On a :

$$E_i = \frac{KT}{M}.\log\frac{s}{k_i} \text{ (en ergs)} \tag{3}$$

ou :

$$E_i = \frac{KT}{M}.\log\frac{s}{k_i}.\frac{1}{1,6.10^{-12}} \text{ (en eV)} \tag{4}$$

T = température ambiante en degrés K (ici : 295).
K = constante de Boltzmann = $13,7.10^{-17}$
M = log e.

TABLEAU II

$$\mathcal{L} \times 10^4 = 1\,820\,e^{-1234.10^{-4}t} + 7\,943\,e^{-755.10^{-4}t} + 1\,738\,e^{-149.10^{-4}t} + 4.22\,e^{-47,9.10^{-4}t} + 63\,e^{-15.10^{-4}t} + 9,12\,e^{-3,45.10^{-4}t}$$

Numéro d'ordre ν de l'exponentielle	1	2	3	4	5	6
E en eV par formule (3)	0,576	0,588	0,630	0,658	0,688	0,724
E en eV par formule (7)	0,566	0,597	0,628	0,659	0,690	0,722

La ligne 3 du tableau II résume l'ensemble des calculs effectués et montre que les valeurs de E sont en bon accord avec les théories admises pour le mécanisme de la phosphorescence (E compris entre 0,5 et 0,7 eV) [3].

2. — J'ai constaté que si l'on porte sur un graphique les valeurs de log k en fonction du *numéro d'ordre* ν du terme exponentiel dans la somme Σ, les points obtenus se placent sur une droite Δ d'équation :

$$\log k = \alpha\nu + \beta \tag{5}$$

avec ν successivement égal à : 1, 2, 3, ... 6 (voir *fig.* 3).

α et β : constantes que l'on détermine par le graphique.

Si l'on combine les équations (3) et (5) :

$$E = \frac{KT}{M}(\log s - \alpha\nu - \beta) = A\nu + B \tag{6}$$

A et B constantes.

Donc E est une fonction linéaire du numéro d'ordre du terme exponentiel et les exponentielles de Σ représentent les contributions successives de pièges de profondeurs équidistantes.

Pour le produit étudié

$$E = 0,0311.\nu - 0,535 \tag{7}$$

donnant des valeurs en accord avec celles obtenues par la formule (3).

L'équidistance des pièges est ici de 0,031 eV.

Remarque. — Les intervalles ΔE sont équidistants, mais les intervalles $\Delta\tau$ ne le sont pas, à cause de la loi logarithmique entre E et τ :

$$E = \frac{KT}{M}(\log s + \log \tau)$$

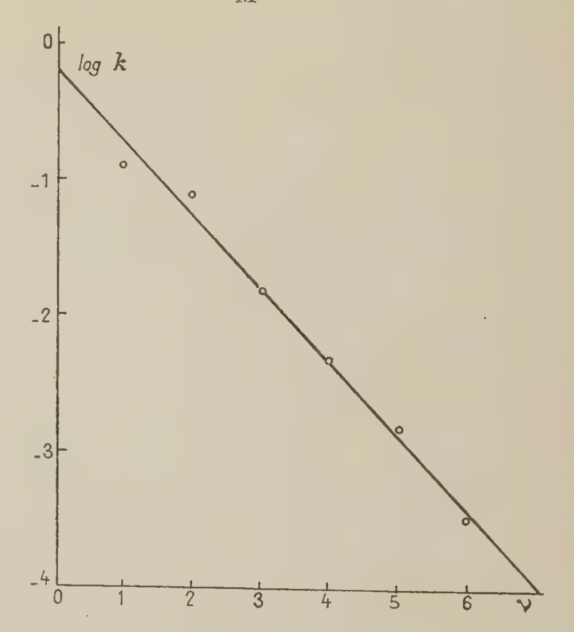


Fig. 3. — Droite Δ. Log k en fonction de ν.

qui donne

$$\Delta E = \frac{KT}{M}.\frac{\Delta\tau}{\tau}.$$

Les intervalles $\Delta\tau$ sont proportionnels à τ.

Il est à remarquer que d'autres représentations en exponentielles de la loi de déclin peuvent être données, dans lesquelles cette loi d'équidistance ne serait pas satisfaite. Le problème de la représentation de l'intégrale (8) par une somme à nombre de termes indéterminé admet naturellement une infinité de solutions si l'on ne demande qu'une précision limitée (la précision des expériences). Mais en recherchant la *meilleure* représentation, on est systématiquement parvenu à une somme d'exponentielles satisfaisant à cette loi ; cela, du moins, tant qu'il s'agit de produits étudiés dans un intervalle de temps où un seul groupe de pièges contribue effectivement au déclin [1]. Inversement, l'emploi de cette loi peut aider à la recherche de la meilleure représentation.

3. — Nous allons chercher l'explication de la relation linéaire entre E et ν. Écrivons que la manière dont sont introduites les exponentielles successives amène nécessairement à des exponentielles satisfaisant à peu près à la loi ci-dessus : Par la construction graphique qui a été décrite plus haut, on annule l'écart entre l'exponentielle et la somme Σ,

au temps t avec une seule exponentielle

$$p_1 = \mathcal{L}_1 \, e^{-t/\tau_1} \, ;$$

au temps $t_2 < t_1$ avec deux exponentielles p_1 et $p_2 = \mathcal{L}_2 \, e^{-t/\tau_2}$;

au temps $t_3 < t_2$ avec trois exponentielles p_1, p_2, p_3, etc....

Au temps t_1, l'exponentielle p_2 est réduite dans un certain rapport $p \ll 1$ en comparaison de p_1 ; au temps t_2, l'exponentielle p_3 est de même réduite dans le rapport p (approximativement le même) en comparaison de p_2, etc... (Ceci traduit le fait qu'on introduit les exponentielles quand le besoin s'en fait sentir, c'est-à-dire toujours de la même façon, puisqu'on répète la même opération graphique pour chaque exponentielle).

Donc :

$$\frac{p_2(t_1)}{p_1(t_1)} = \frac{p_3(t_2)}{p_2(t_2)} = \ldots = \frac{p_{i+1}(t_i)}{p_i(t_i)} = p \ll 1$$

mais :

$$p_i(t_i) = \mathcal{L}_i \exp\left(-\frac{t_i}{\tau(E_i)}\right) ;$$

$$p_{i+1}(t_i) = \mathcal{L}_{i+1} \exp\left(-\frac{t_i}{\tau(E_{i+1})}\right)$$

$$\frac{\mathcal{L}_{i+1}}{\mathcal{L}_i} \exp\left[-t_i\left(\frac{1}{\tau(E_{i+1})} - \frac{1}{\tau(E_i)}\right)\right] \# \, p \ll 1.$$

[1] Nous verrons au paragraphe IV que $\mathcal{L}$ peut se mettre sous la forme : $\int_0^\infty e^{-t/\tau} \frac{\eta}{\tau} d\tau$. Si $n = f(\tau)$ ne varie pas trop vite, l'intégrande $\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$ est maximum pour $\tau = t$: au temps t, ce sont les pièges de vie $\tau = t$ qui contribuent le plus à l'intensité de phosphorescence.

Le facteur $\mathcal{L}_{i+1}/\mathcal{L}_i$ étant de l'ordre de 1 :

$$t_i \, \frac{\tau(E_i) - \tau(E_{i+1})}{\tau(E_i) - \tau(E_{i+1})} \# -\log p$$

$\tau(E_i) - \tau(E_{i+1}) = \Delta\tau$ par définition ; $t_i \# \tau(E_i)$ [voir note (1)].

Donc :

$$\Delta\tau / \tau \# \text{Constante.}$$

Les intervalles $\Delta\tau$ sont bien sensiblement proportionnels à τ ; c'est-à-dire que les τ eux-mêmes sont en progression géométrique, et les E en progression arithmétique.

III. Lois de répartition des durées de vies moyennes et des profondeurs des pièges.

1. — La formule en somme de termes exponentiels permet de déterminer *la répartition des durées de vie* au cours du déclin.

Soit en effet [1] au temps $t = 0$, $n_{0\tau_i}$ le nombre d'électrons fixés sur un certain niveau ; le nombre d'électrons existant dans ce niveau au temps t est : $n_{t\tau_i} = n_{0\tau_i} \, e^{-k_i t}$. La libération de $dn_{t\tau_i}$ de ces électrons pendant le temps dt produit la luminance

$$\mathcal{L}_i = -c\frac{dn_{t\tau}}{dt} = ck_i \, n_{0\tau_i} \, e^{-k_i t}$$

$n_{0\tau_i}$ est donc proportionnel à $\mathcal{L}_i / k_i$ c'est-à-dire à $\mathcal{L}_i \cdot \tau_i$.

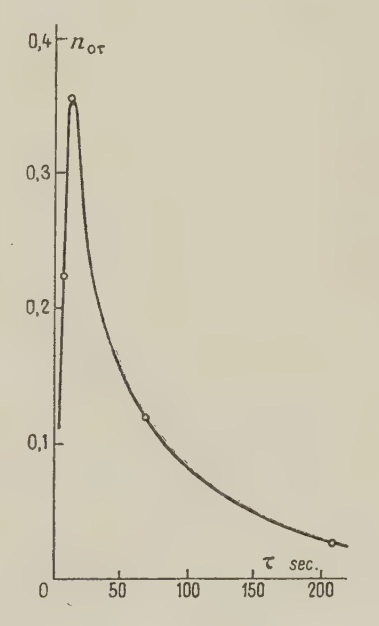


FIG. 4. — $n_{0\tau} = f(\tau)$.

Soit donc :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \, e^{-k_1 t} + \mathcal{L}_2 \, e^{-k_2 t} + \ldots$$

On dresse le tableau suivant (tableau III) dans lequel on tient compte de ce que les τ_i expéri-

mentaux sont des moyennes de durées de vies moyennes :

TABLEAU III

Vies moyennes τ	Moyennes des τ	Intervalles $\Delta\tau$	$n_{0\tau}$
0			
	$\frac{\tau_1}{2}$		
τ_1		$\Delta\tau_1 = \frac{\tau_2}{2}$	$n_{0\tau_1} = \frac{\mathcal{L}_1}{\Delta\tau_1}$
	$\frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$		
τ_2		$\Delta\tau_2 = \frac{\tau_3 - \tau_1}{2}$	$n_{0\tau_2} = \frac{\mathcal{L}_2}{\Delta\tau_2}$
	$\frac{\tau_2 + \tau_3}{2}$		
τ_3		$\Delta\tau_3 = \frac{\tau_4 - \tau_2}{2}$	$n_{0\tau_3} = \frac{\mathcal{L}_3}{\Delta\tau_3}$

Ce tableau permet de tracer la courbe $n_{0\tau}$ en fonction de τ (ou mieux : de $\log \tau$). Le produit étudié donne la courbe de la figure 4.

2. — Il est plus intéressant de considérer la *répartition des profondeurs E des pièges* [4], [5].

La relation $1/\tau = s.e^{-E/KT}$ donne, en posant $n_{0,E}.dE = n_{0,\tau}.d\tau$:

$$n_{0,E} = n_{0,\tau}.\tau.1/KT.$$

On obtient la répartition des profondeurs E des pièges en représentant le produit $n_{0,\tau}.\tau$ *en fonction de* $\log \tau$.

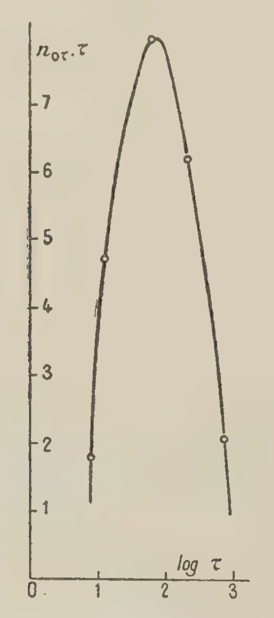


Fig. 5. — $n_{0E} = f(\log \tau)$.

Cette distribution se présente, dans le cas général, suivant un graphique à un ou plusieurs « pics » ressemblant à des courbes de Gauss.

Dans le cas du sulfure de zinc expérimenté, et dans les conditions suivant lesquelles il a été excité, il n'apparaît nettement qu'un seul pic, donc une seule espèce de pièges (*fig.* 5). Je me propose d'étudier ultérieurement le cas de substances comportant plusieurs espèces de pièges bien différenciées.

IV. Forme intégrale de la « véritable » loi de déclin. Comparaison avec la forme expérimentale en somme d'exponentielles.

1. — On peut admettre que, dans la réalité, les profondeurs E des pièges du groupe étudié ont toutes les valeurs possibles entre une certaine valeur minimum $E_0 > 0$ et une valeur maximum E_{m+1} non infinie :

$$\mathcal{L} = F(t) = \int_{E_0}^{E_{m+1}} \frac{n_{0E}(E)}{\tau(E)}.\exp\left(-\frac{t}{\tau(E)}\right) dE. \quad (8)$$

Il nous sera commode de poser :

$$\mathcal{L} = \int_{E_0}^{E_{m+1}} \psi(E).dE$$

avec les conditions :

$$\psi(E_0) = \psi(E_{m+1}) = 0. \quad (9)$$

Décomposons l'intervalle (E_0, E_{m+1}) en intervalles successifs, non encore précisés pour l'instant :

$$(E_0, E_1), (E_1, E_2), \ldots (E_m, E_{m+1}).$$

On a :

$$\int_{E_0}^{E_{m+1}} \psi(E)\,dE = \int_{E_0}^{E_1} \psi(E)\,dE + \int_{E_1}^{E_2} \psi(E)\,dE + \int_{E_2}^{E_3} \psi(E)\,dE \ldots \text{etc.}$$

En remplaçant par les aires des trapèzes successifs (*fig.* 6) :

$$F(t) = (E_1 - E_0)\frac{\psi(E_0) + \psi(E_1)}{2} + (E_3 - E_1)\frac{\psi(E_1) + \psi(E_2)}{2} + (E_3 - E_2)\frac{\psi(E_2) + \psi(E_3)}{2} + \text{etc.}$$

$$F(t) = (E_1 - E_0)\frac{\psi(E_0)}{2} + (E_2 - E_1)\frac{\psi(E_1)}{2} + (E_3 - E_2)\frac{\psi(E_2)}{2} + \text{etc.}$$

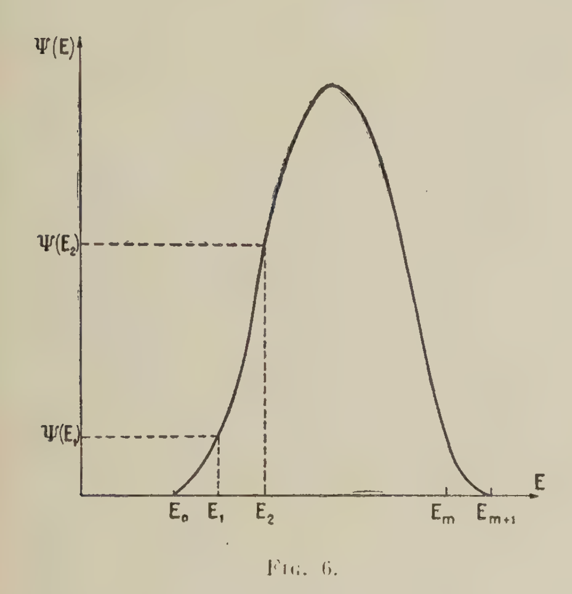


FIG. 6.

et, d'après les conditions (9) et l'équation (8) :

$$F(t) = \frac{E_2 - E_0}{2}\psi(E_1) + \frac{E_3 - E_1}{3}\psi(E_2) \times + \frac{E_4 - E_2}{2}\psi(E_3) + \text{etc.} \quad (10)$$

Si l'on exprime en fonction de τ :

$$F(t) = \frac{\tau_2 - \tau_0}{2}\psi(\tau_1) + \frac{\tau_3 - \tau_1}{2}\psi(\tau_2) + \frac{\tau_4 - \tau_2}{2}\psi(\tau_3) + \text{etc.} \quad (11)$$

Comparons à la formule expérimentale en somme de termes exponentiels :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 e^{-t/\tau_1} + \mathcal{E}_2 e^{-t/\tau_2} + \mathcal{E}_3 e^{-t/\tau_3} + \text{etc.}$$

La somme Σ *trouvée expérimentalement équivaut donc à l'intégrale* $\mathcal{E} = \int_0^\infty \frac{n_{0E}(E)}{\tau(E)} e^{-t/\tau(E)} \mathrm{d}E$ *calculée par la méthode des trapèzes.*

Il nous faut montrer maintenant pourquoi le choix d'intervalles de profondeurs équidistantes conduit à la meilleure représentation en termes finis, ce qui entraîne, en particulier, que ce n'est pas l'application de la méthode des trapèzes à

$$\mathcal{E} = \int_{\tau^0}^{\tau_{m+1}} \frac{n_{0\tau}(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} \mathrm{d}\tau$$

qui fournit une bonne représentation.

2. *Recherche de l'erreur commise en substituant à* $\int_{E_j}^{E_{j+1}}$ *l'aire du trapèze correspondant.*

Appliquons la formule de Taylor à $\varphi(E)$:

$$\psi(E) = \psi(E_j) + \frac{E - E_j}{1!}\psi'(E_j) + \frac{(E - E_j)^2}{2!}\psi''(E_j) + \dots$$

D'où :

$$\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E)\,\mathrm{d}E = \int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E_j)\,\mathrm{d}E + \psi'(E_j)\int_{E_j}^{E_{j+1}} (E - E_j)\,\mathrm{d}E + \dots$$

c'est-à-dire :

$$\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E)\,\mathrm{d}E = (E_{j+1} - E_j)\,\psi(E_j) + \frac{1}{2}(E_{j+1} - E_j)^2\frac{\psi'E_j}{1!} + \frac{1}{3}(E_{j+1} - E_j)^3\frac{\psi''(E_j)}{2!}.$$

Donc :

$$\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E)\,\mathrm{d}E = (E_{j+1} - E_j) \times \left[\psi(E_j) + \frac{\psi'(E_j)}{1!}\frac{E_{j+1} - E_j}{2} + \frac{\psi''(E_j)}{2!}\frac{(E_{j+1} - E_j)^2}{3} + \dots\right]$$

Comparons à l'aire du trapèze, soit :

$$(E_{j+1} - E_j)\left[\frac{\psi(E_j)}{2} + \frac{\psi(E_{j+1})}{2}\right]$$

ou encore, en développant le second terme du crochet en série de Taylor :

$$(E_{j+1} - E_j)\left[\frac{\psi(E_j)}{2} + \frac{\psi(E_j)}{2} + \frac{\psi'(E_j)}{1!}\frac{E_{j+1} - E_j}{2} + \frac{\psi''(E_j)}{2!}\frac{(E_{j+1} - E_j)^2}{2} + \dots\right]$$

Ainsi :

$$\text{Aire du trapèze} = \text{Valeur exacte} + (E_{j+i} - E_j)^3\frac{\psi''(E_i)}{12}.$$

Si maintenant nous envisageons l'ensemble des trapèzes correspondant au domaine total (E_0, E_{m+1}) :

$$\text{Valeur posée} = \text{Valeur exacte} + \frac{\psi''(E_j)}{12}\cdot\sum_{E_0}^{E_{m+1}}(E_{j+1} - E_j)^3.$$

En effet, $\psi''(E_j)$ est sensiblement constant pour l'ensemble des niveaux d'un même groupe à répartition gaussienne (vers son maximum la courbe peut être assimilée à un arc de parabole).

L'écart sera minimum lorsque $\Sigma(E_{j+1} - E_j)^3$ le sera. On voit aisément que cela impose :

$$E_1 - E_0 = E_2 - E_1 = E_3 - E_2 = \text{etc.}$$

(le nombre $m + 1$ d'intervalles étant fixé).

L'écart entre la valeur posée et la valeur exacte est minimum lorsque les profondeurs de pièges sont équidistantes.

En résumé : *La décomposition en somme d'exponentielles* (1) *du paragraphe* I-1 *représente avec le minimum d'erreur la loi « véritable » de déclin, à forme intégrale* (8) *parce qu'elle revient à appliquer à cette intégrale la méthode de décomposition en trapèzes de hauteurs égales.*

Il est bien entendu qu'en acceptant (8) comme loi véritable de déclin, nous admettons du même coup pour la phosphorescence un mécanisme à cinétique du premier ordre (« mécanisme monomoléculaire » de Lenard) et, en particulier, nous supposons négligeable la recapture d'électrons par les pièges. (Le but de ce travail n'est pas de discuter la validité de ce mécanisme, ce qui a déjà été fait d'une manière détaillée ; voir, par exemple [3]).

3. — Nous avons vu, au paragraphe II-2, que les profondeurs de pièges E sont équidistantes et nous

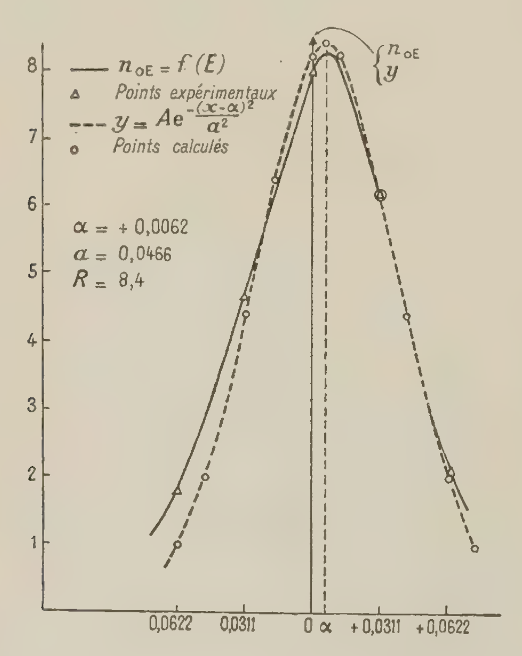


FIG. 7. — Distribution n_{0E} en fonction de E. A la dernière ligne de la légende, lire A = 8,4.

avons calculé les valeurs de E pour le produit expérimenté. Si nous traçons la courbe de répartition des pièges en fonction des valeurs expérimentales de E, la forme obtenue suggère une courbe de Gauss (*fig.* 7). Nous allons nous proposer de vérifier cette remarque.

Prenons comme axe des y l'ordonnée passant par le point expérimental le plus élevé, et correspondant à $E = 0{,}628$ eV. Il y a un axe de symétrie passant par l'abscisse $\alpha = +0{,}0062$. S'il s'agit d'une courbe de Gauss, son équation est de la forme :

$$y = A.\exp\left(-\frac{(x-\alpha)^2}{a^2}\right). \quad (12)$$

Déterminons les valeurs de A et a qui permettraient de faire coïncider la courbe avec le graphique expérimental, et, dans ce but, écrivons que y doit passer par les points expérimentaux. On trouve :

$$A = 8{,}4 \quad \text{et} \quad a = 0{,}0466$$

et l'on constate que les deux graphiques se superposent d'une manière satisfaisante (*fig.* 7). La maximum de y est au point $x = \alpha = 0{,}0062$; $y = A = 8{,}4$.

La distribution des profondeurs des pièges se laisse donc effectivement représenter avec précision suivant la loi de Gauss. Au bout d'un temps d'excitation suffisant, il s'établit un régime d'équilibre et les électrons piégés sont répartis statistiquement entre les différents niveaux ; le niveau le plus rempli est, ici, celui dont l'énergie est $E = 0{,}628 + 0{,}006 = 0{,}634$ eV, qui caractérise l'espèce de pièges responsable de la luminance observée.

4. — D'après la relation entre $n_{0\tau}$ et n_{0E}, la distribution $n_{0\tau} = f(E)$ doit avoir une forme semblable à la précédente [1].

Prenons le même système d'axes ; l'axe de symétrie de la nouvelle courbe passe par l'abscisse $\beta = -0{,}0373$. On obtient cette fois :

$$y = B.\exp\left(-\frac{(x-\beta)^2}{b^2}\right) \quad (13)$$

avec :

$$B = 0{,}375 \quad \text{et} \quad b = 0{,}0376.$$

Ici aussi, la superposition des courbes est satisfaisante (*fig.* 8).

Le maximum est au point

$$x = \beta = -0{,}0373 \ ; \quad y = B = 0{,}375.$$

La distribution des durées de vie se présente sous la forme d'une courbe de Gauss.

La valeur la plus probable de τ correspond à une énergie voisine de $E = 0{,}628 - 0{,}037$, soit : 0,591 eV.

[1] $n_{0\tau} = n_{0E}.\frac{1}{\tau} = A\,e^{-(x-\alpha)^2/a^2}.s\,e^{-x/KT} = B\,e^{-(x-\beta)^2/b^2}$.

Les maxima des deux courbes $n_{0\tau}$ et n_{0E} sont nettement séparés.

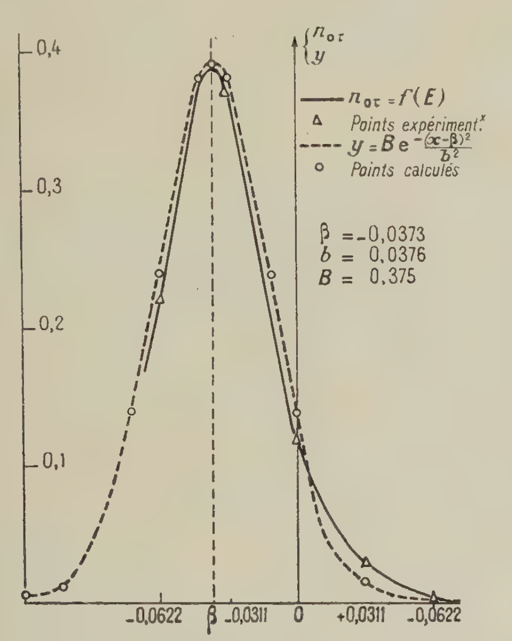


FIG. 8. — Distribution $n_{0\tau}$ en fonction de E.

5. — Indiquons enfin l'expression de la luminance en fonction des résultats donnés ci-dessus :

Puisque :

$$n_{0,x} = A . \exp\left(-\frac{(x-\alpha)^2}{a^2}\right)$$

et

$$\frac{1}{\tau(x)} = s . \exp\left(-\frac{(x+0,628)}{KT}\right),$$

on a :

$$\mathcal{L} = \int_{-\infty}^{+\infty} A . \exp\left(-\frac{(x-a)^2}{a^2}\right) . s \exp\left(-\frac{x+0,628}{KT}\right) . e^{-ts \exp[-(x+0,628)/KT]} . dx$$

ou :

$$\mathcal{L} = F(t) = C \int_{-\infty}^{+\infty} s\, e^{-(x-\chi)^2/C^2} . e^{-\sigma t \,\mathrm{expon}\,(-x/KT)} . dx$$

C, c, γ, σ : constantes.

$\mathcal{L}$ peut se calculer à l'aide des tables d'intégrales établies par Jahnke et Emde [6]. Voir à ce sujet [4].

V. Conclusions.

— Étant donné la diversité des phénomènes auxquels on parvient suivant les produits étudiés, la manière dont ils ont été préparés et les conditions de leur expérimentation, il serait vain et dangereux de tirer des conclusions générales de cette étude. Il faut s'en tenir au cas précis qui nous a retenu, c'est-à-dire : un sulfure de zinc activé au cuivre, préparé d'une certaine façon, excité à saturation par U. V. de Wood et dont le déclin est observé à 22 °C.

Il semble que, dans ces conditions, on puisse admettre l'existence de profondeurs de pièges équidistantes et une répartition « gaussienne » des électrons de luminescence entre ces différents niveaux. La loi de déclin en fonction du temps se représenterait par une intégrale portant sur un grand nombre de niveaux, ce qui se traduit, en fait, par une représentation apparente en somme de termes exponentiels, parce que l'intégrale se trouve déterminée expérimentalement par la méthode des trapèzes. Le calcul des durées de vies moyennes et des profondeurs de pièges, à partir de la somme Σ, donne satisfaction et la loi reliant les profondeurs aux numéros d'ordre des exponentielles corrobore l'hypothèse de l'intervention dans cette somme de niveaux équidistants.

J'étudie actuellement l'influence de la durée d'excitation sur le déclin du même « phosphore » ; d'autre part, je me propose de reprendre l'étude ci-dessus dans le cas d'un produit présentant plusieurs « pics » bien distincts dans la distribution des pièges, alors que le corps précédent possède un seul pic nettement prépondérant.

Je ne veux pas terminer cet exposé sans exprimer tous mes remerciements à M. Daniel Curie pour l'intérêt qu'il a pris à cette étude et pour les entretiens fructueux que nous avons eus à ce sujet.

Manuscrit reçu le 25 mai 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir en particulier : SADDY (J.), *Thèse*, Paris, 1946 et *Annales de Physique*, 1947, **2**, 414.
[2] SADDY (J.), Photomètre pour la luminescence. *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, n° 12.
[3] CURIE (D.), Cours de luminescence cristalline, 1957-1958.
[4] CURIE (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 193 et **229**, 1321.
[5] NAZARIAN (J.), Spring meeting, The Electrochemical Soc., Philadelphie, 4-8 mai 1952.
[6] JAHNKE (E.) et EMDE (F.), Funktionentafeln, p. 38-39.

L'INTERFÉROMÈTRE D'INTENSITÉ ET SON APPLICATION A LA MESURE DES DIAMÈTRES D'ÉTOILES [1]

Par R. HANBURY BROWN,
Jodrell Bank Experimental Station, University of Manchester.

Résumé. — Nous avons perfectionné la théorie de l'interféromètre d'intensité, et de son application à l'astronomie comme interféromètre stellaire, et nous avons fait quelques expériences pour contrôler cette théorie. Cette technique nous paraît apporter une contribution valable à la mesure du diamètre apparent des étoiles chaudes. Nous proposons, si les études préliminaires donnent un résultat favorable, la construction d'un interféromètre stellaire de base maximum 200 m, avec des miroirs assez grands pour permettre l'étude des étoiles supérieures à la magnitude + 3.

Abstract. — We have completed a general theoretical analysis of the principle of intensity interferometry and of its application to astronomy in a stellar interferometer, and have made some experiments to check this theory. We believe that the technique has something valuable to contribute to astronomy in the measurement of the angular diameter of hot stars and we propose, subject to the outcome of the design study, that a stellar inteferometer should be built with a maximum baseline of 200 metres and with sufficiently large mirrors to enable it to work on all stars brighter than + 3 mpg.

Introduction. — L'objet de cette conférence est de donner un bref compte rendu des progrès d'un nouveau type d'interféromètre stellaire que j'étudie avec le Dr Twiss. La mise au point n'en est pas terminée : j'indiquerai les principes de son fonctionnement sans insister sur les détails de réalisation.

C'est le problème de la mesure des diamètres apparents des radio-sources célestes les plus intenses qui m'a incité à entreprendre le travail dont je vais parler. Ce diamètre était alors à peu près inconnu et nous fîmes le projet d'un radio-interféromètre spécial, en supposant qu'une base de centaines ou peut-être de milliers de kilomètres serait nécessaire.

Il se révéla, et nous en fûmes plutôt désappointés, qu'une base de quelques kilomètres suffisait, et qu'on pouvait obtenir le pouvoir de résolution nécessaire avec un interféromètre classique. Néanmoins, notre appareil spécial avait certaines propriétés intéressantes que nous avons étudiées et éprouvées en détail. Il fonctionnait suivant le principe de la « corrélation après détection » c'est-à-dire que les signaux reçus aux extrémités de la base étaient détectés indépendamment, et que les composantes de basse fréquence étaient superposées à la sortie des détecteurs. Nous appellerons cette technique « *interférométrie d'intensité* ». Comme nous verrons, elle a deux avantages principaux sur l'interférométrie classique ; tout d'abord, elle permet d'atteindre un haut pouvoir de résolution sans exiger une grande précision mécanique de ses organes, ensuite elle peut fonctionner en présence de scintillations. Notre étude théorique de ce nouveau type d'interféromètre nous a conduits naturellement à nous demander si les mêmes principes pouvaient s'appliquer à l'interférométrie de la lumière. J'essaierai d'indiquer jusqu'à quel point nous avons poussé cette recherche, mais voyons d'abord brièvement la théorie du radio-interféromètre, qui lui a servi de base.

1. Principes d'un « interféromètre d'intensité » pour ondes radio.

— Un schéma simplifié de radio-

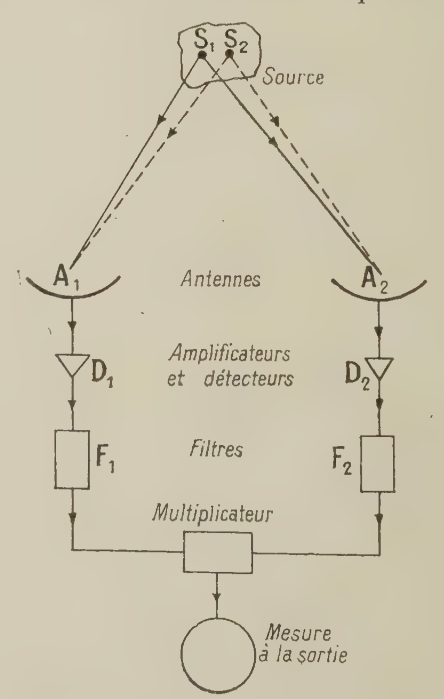


FIG. 1. — Interféromètre d'intensité pour ondes radio.

[1] Conférence prononcée devant la Société française de Physique le 17 avril 1959 à l'occasion de la remise du Prix Hollweck à l'auteur.

interférométrie à post-détection est donné sur la figure 1. Les ondes venues de la source tombent sur deux antennes A_1 et A_2 séparées par une longueur de base *d*. Les signaux fournis par ces antennes sont amplifiés et détectés en D_1, D_2. A la sortie des détecteurs, on a un spectre complexe comprenant les fréquences de forme nf_1, nf_2, les fréquences sommes $(f_1 + f_2)$ et différences $(f_1 - f_2)$, où f_1 et f_2 représentent deux fréquences composantes quelconques de la radiation incidente comprises dans la bande passante du pré-détecteur. Ce sont les *fréquences différences* qui nous intéressent : leur spectre s'étend sur l'intervalle $0 - f$, où f est la largeur de bande du pré-détecteur. Les filtres F_1 F_2 prélèvent une bande déterminée parmi ces fréquences différences et rejettent toutes les autres composantes. Cette bande, de fréquence relativement basse, est alors transmise de chaque extrémité de la base à une station centrale, où les deux signaux sont multipliés l'un par l'autre, et où la corrélation entre eux est enregistrée à la sortie par un instrument de mesure convenable.

Il est relativement facile de se représenter l'origine de cette corrélation. Supposons que les deux détecteurs D_1 D_2 donnent des indications rigoureusement quadratiques (proportionnelles au carré de la grandeur mesurée) et que la source consiste en un grand nombre de radiateurs indépendants.

Le champ de chaque radiateur peut s'exprimer par une serie de Fourier, dans laquelle les phases des différentes composantes sont des variables indépendantes réparties au hasard. Si nous considérons, une composante simple de fréquence ν_1 émise par un point S_1 de la source (*fig.* 1) et une autre composante ν_2 de la radiation d'un autre point S_2, on aura à la sortie des deux détecteurs, une fréquence égale à la différence $\nu_1 - \nu_2$.

Il est évident que la corrélation entre ces deux signaux, mesurée par leur produit, dépendra de leur phase relative, et que celle-ci dépend des différences de chemin optique de S_1 et S_2 à chacun des deux détecteurs. Par exemple, si la base est courte, ou si S_1 et S_2 sont voisins, cette différence de marche sera courte et les deux composantes $\nu_1 - \nu_2$ arriveront en concordance au multiplicateur : leur corrélation sera alors maximale. Si au contraire la longueur de la base ou l'écart angulaire entre S_1 et S_2 augmente, la différence de phase entre les composantes augmentera, et leur corrélation décroîtra.

En pratique, on obtient à la sortie du multiplicateur la somme des produits mutuels de toutes les paires de fréquence aux deux entrées du multiplicateur. L'amplitude moyenne à la sortie représente la somme des produits mutuels des paires de fréquences liées, que nous définirons comme la mesure de la corrélation. Les fluctuations à la sortie, que nous appellerons « bruit », sont dues principalement aux produits mutuels des fréquences qui n'ont aucune corrélation entre elles aux deux entrées. En plus, le bruit de fond propre du détecteur ajoute sa contribution au bruit total à la sortie : comme nous verrons, cette contribution est faible dans le cas des ondes radio.

Pour calculer l'amplitude à la sortie du multiplicateur, il faut tenir compte de tous les émetteurs élémentaires de la source, et de toutes les fréquences possibles, qui satisfont aux conditions imposées par les bandes passantes des filtres et du prédétecteur. Nous avons publié précédemment cette étude théorique [1, 2, 3]. Elle montre que, dans le cas simple où le rayonnement incident est polarisé linéairement, et complètement cohérent à l'entrée des deux détecteurs, la valeur moyenne à la sortie du multiplicateur, c'est-à-dire la corrélation est donnée par (1)

$$\overline{C(0)} = 2e^2 \int_{\nu_1}^{\nu_2} A_1 A_2\, \alpha^2(\nu)\, n^2(\nu)\, \mathrm{d}\nu \int_0^\infty |F^2(f)| \mathrm{d}f \quad (1)$$

où e est la charge de l'électron, A_1 et A_2 les surfaces efficaces des antennes, $n(\nu)$ le nombre de quantas incidents venus de la source aux antennes dans l'unité de temps et pour une largeur de bande unité, ν_1 et ν_2 les limites de la bande passante du prédétecteur, $F(f)$ la caractéristique de réponse des filtres en fonction de la fréquence et où $\alpha(\nu)$ est défini par :

$$J_0 = e \int_0^\infty A\, \alpha(\nu)\, n(\nu)\, \mathrm{d}\nu \quad (2)$$

où J_0 est l'accroissement moyen du courant dans les détecteurs à réponse quadratique dû au rayonnement incident. Cette définition de J_0 rend $\alpha(\nu)$ équivalent au rendement quantique de la photocathode dans le cas optique considéré par la suite.

Le rayonnement incident produit, dans chaque détecteur quadratique, un courant de sortie filtré dont les fluctuations quadratiques moyennes totales $J^2(t)$ sont :

$$\overline{J^2(t)} = \overline{j_n^2} + \overline{j_c^2} = 2e^2 \left[\int_0^\infty A\, \alpha(\nu)\, n(\nu)\, \mathrm{d}\nu + \int_0^\infty A^2\, \alpha^2(\nu)\, n^2(\nu)\, \mathrm{d}\nu \right] \int_0^\infty |F(f)|^2\, \mathrm{d}f. \quad (3)$$

Le premier terme, $\overline{j_n^2}$, est le bruit de fond habituel dû à la discontinuité des charges des électrons qui transportent le courant du détecteur ; le second, $\overline{j_c^2}$, est dû aux produits mutuels des différentes composantes de Fourier du champ de rayonnement : nous l'appellerons « *bruit d'interaction des ondes* ». Dans le cas d'un radio interféromètre, l'énergie qu'un quantum est si faible que $An(\nu)$ est très grand, 10^5 p. ex., et par suite $\overline{j_c^2} \gg \overline{j_n^2}$. Dans le cas des ondes radio, les fluctuations à la sortie de chaque détecteur sont surtout dues au bruit d'interaction des ondes, et le bruit de fond est relativement faible. Dans notre cas, celui d'un

interféromètre pratique, le champ au niveau des deux détecteurs ne sera d'habitude pas entièrement cohérent. L'analyse montre [3] que cela diminue la corrélation, qui, pour une longueur de base d est $\overline{C(d)}$ donnée par :

$$\frac{\overline{C(d)}}{\overline{C(0)}} = \Gamma^2(\nu_0, d) \qquad (4)$$

où $\overline{C(0)}$ est la corrélation pour un champ incident entièrement cohérent sur les deux détecteurs, et $\Gamma^2(\nu_0, d)$ est le *facteur de corrélation normalisé* pour une fréquence ν_0 et une longueur de base d. Le résultat intéressant de cette analyse est que le facteur de corrélation $\Gamma^2(\nu_0, d)$ est le carré du module de la transformée de Fourier normalisée de la distribution angulaire de l'intensité le long de la source linéaire équivalente.

Il en résulte que la corrélation est proportionnelle au *carré* de la visibilité des franges dans un type classique d'interféromètre, et que nous pouvons déterminer la distribution angulaire d'intensité le long d'une source en mesurant la corrélation pour différentes longueurs de base, de la façon habituelle.

Ce résultat suppose, évidemment, la condition la plus générale que les intensités en deux points arbitraires d'un champ optique stationnaire ont une corrélation proportionnelle au carré du facteur de cohérence entre les champs aux deux points [4].

2. Interféromètre d'intensité pour ondes lumineuses. — 2-1. Formules générales pour la corrélation et le bruit. — La figure 2 montre

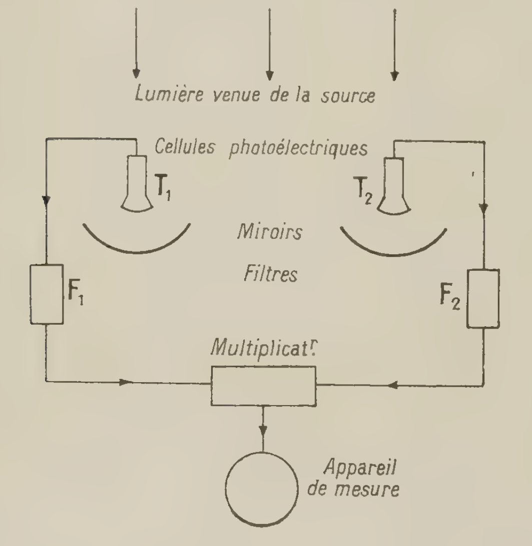


Fig. 2. — Interféromètre d'intensité pour ondes lumineuses.

l'analogue optique du radio-interféromètre. Les miroirs correspondent aux antennes, et les cellules photoélectrique T_1, T_2 aux amplificateurs et aux détecteurs.

Ce système a été analysé théoriquement d'une tout autre façon que l'appareil radio. Comme dans ce cas, nous avons décomposé le champ de radiation en série de Fourier et calculé son intensité sur chaque photocathode. Nous avons alors admis que la probabilité d'émission d'un phoélectron était proportionnelle à l'intensité instantanée du champ. Puisque, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les fluctuations d'intensité au niveau des deux détecteurs sont liées lorsque les champs sont cohérents entre eux, il s'ensuit que la probabilité d'émission présentera des fluctuations en corrélation au niveau des deux photocathodes. Nous pouvons donc trouver la probabilité commune d'émission et, par suite, la corrélation prévue entre les effets à la sortie des deux phototubes. Nous avons publiés cette étude en détail [3], et elle montre que l'équation (1) s'applique au cas optique, A_1 et A_2 représentant les surfaces des deux miroirs, $\alpha(\nu)$ le rendement quantique des photocathodes, $n(\nu)$ le nombre de quanta par unité de largeur de bande incidente sur l'unité de surface, et par unité de temps, et $F(f)$ la réponse en fonction de la fréquence de tout le système compris entre les photocathodes et le multiplicateur.

La formule qui donne les fluctuations quadratiques moyennes du courant filtré à la sortie d'un phototube a aussi été établie de cette façon, et on a montré qu'elle est identique à l'équation (3). De même, le bruit à la sortie de la photocathode a deux composantes principales $\overline{j_n^2}$ et $\overline{j_e^2}$, le *bruit de fond* et le *bruit d'interaction des ondes*. Dans ce cas, cependant, l'énergie d'un quantum individuel est relativement grande et $An(\nu)$ est relativement petit, il peut être, par exemple de l'ordre de 10^{-4} dans beaucoup d'expériences. Il résulte de l'équation (3) que dans le cas de l'optique le *bruit de fond* prédomine sur le *bruit d'interaction des ondes*. Aussi, en passant du cas de la radio à celui de l'optique, le rapport des deux composantes est inversé.

Il nous faut aussi connaître le rapport signal/bruit à la sortie de l'interféromètre quand il reçoit un flux lumineux donné.

L'expression théorique complète de ce rapport comprend certains facteurs, comme le bruit supplémentaire dû au photomultiplicateur, que nous négligerons dans la présente discussion. Nous considérerons le cas simple d'une lumière non polarisée, complètement cohérente sur les deux détecteurs. Dans ce cas, le rapport de la corrélation moyenne à l'incertitude en valeur quadratique moyenne de cette corrélation après une période T_0, que nous appellerons le rapport signal/bruit (S/B) en valeur quadratique moyenne, vaut

$$\left(\frac{S}{B}\right)_{\text{v.q.m.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A_1 A_2 b_\nu T_0)^{1/2} \int_0^\infty \alpha^2(\nu)\, n^2(\nu)\, d\nu \Big/ \int_0^\infty \alpha(\nu)\, n(\nu)\, d\nu. \qquad (5)$$

Ainsi le rapport signal/bruit est proportionnel aux racines carrées des surfaces des miroirs, de la largeur de bande des circuits après les détecteurs et la durée d'observation. D'autre part, il est directement proportionnel au rendement quantique des photocathodes et au nombre de quantas reçus de la source dans l'unité de temps, par unité de largeur de bande du système prédétecteur.

2-2. PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES D'UN INTERFÉROMÈTRE D'INTENSITÉ. — Quatre caractéristiques particulières d'un interféromètre d'intensité nous intéressent spécialement pour la présente discussion. La première propriété est que l'instrument est moins sensible qu'un interféromètre classique. On le démontre aisément en substituant quelques valeurs numériques dans l'équation (5). Ces substitutions montrent que cette technique se limite aux étoiles les plus lumineuses, et que, même dans ce cas, elle exige de très grands miroirs. Cela provient de ce que les signaux sont détectés avant d'être combinés.

La seconde propriété est que l'instrument ne fournit de renseignements que sur le carré du module des composantes de la transformée de Fourier de la répartition angulaire de brillance sur la source mais ne donne pas leur phase. On ne peut donc pas en tirer une solution unique pour la distribution de l'intensité, et il faut faire une hypothèse sur la symétrie de la source. En général, cela n'a pas de graves inconvénients dans le cas de l'optique.

La troisième propriété présente un intérêt particulier : c'est que l'instrument permet d'utiliser de très longues bases. Le problème pratique, pour l'emploi d'un interféromètre classique avec de très longues bases est de combiner les deux signaux venus des extrémités sans introduire des retards différentiels excessifs entre eux. Le plus grand délai acceptable entre l'arrivée des signaux, pour un interféromètre classique, doit être petit par rapport à l'inverse de la largeur de bande du prédétecteur. Ainsi dans l'interféromètre de Michelson, qui fonctionnait en lumière blanche, la différence des parcours entre les deux extrémités de l'instrument et le détecteur doit être fixée avec une précision de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière. Une autre nécessité est que toute différence entre les chemins optiques doit être assez stable pour qu'on puisse observer une figure de diffraction. Il faut donc que toute variation de la différence de marche qui pourrait se produire pendant le temps nécessaire à l'observation de la figure de diffraction. soit petite par rapport à la longueur d'onde.

On peut obvier partiellement à la première de ces difficultés, dans un interféromètre classique, en diminuant la largeur de bande du prédétecteur. Pour la seconde, il faut une grande stabilité mécanique de l'appareil. Évidemment, ces deux difficultés imposent une limite supérieure à la longueur de base utilisable. Bien que nous n'ayons pas examiné à fond le problème, il nous semble qu'il serait extrêmement difficile de construire un tel interféromètre avec une base de l'ordre de la centaine de mètres, nécessaire pour l'étude des étoiles chaudes.

Ces difficultés pratiques disparaissent en grande partie avec un interféromètre d'intensité. Le retard différentiel maximum ne doit alors pas excéder τ, avec

$$\tau \ll \frac{1}{b_\nu} \tag{6}$$

où b_ν est la largeur des circuits à basse fréquence qui suivent les photocathodes. Il convient de rendre b_ν de l'ordre de 100 Mc/s, et, par suite, toute les différences de marche dans un interféromètre d'intensité doivent être petites par rapport à 3 m. Puisqu'il n'est plus nécessaire de conserver la phase relative des deux signaux lumineux pendant la durée d'observation, on n'a pas besoin d'une stabilité de phase très grande, il suffit que les fluctuations rapides de la différence de marche restent petites par rapport à 3 m.

Des différences de marche de l'ordre du mètre sont faciles à conserver sur de longues bases sans un montage très précis, donc les bases d'un interféromètre d'intensité peuvent être très grandes : en fait, il semble qu'aucune raison n'empêche de les porter à 1 km, ou même plus.

Une quatrième propriété intéressante de l'interféromètre d'intensité, c'est que, comparé à l'interféromètre classique, il est relativement peu affecté par la scintillation due à l'atmosphère.

Nous en avons donné les raisons théoriques [5], qui ont été partiellement confirmées par des observations de Sirius [6].

En bref, la principale raison de cette propriété particulière est que l'interféromètre travaille en fait sur les composantes de basse fréquence (< 100 Mc/s) des variations de l'intensité lumineuse, et que la phase relative de ces composantes en deux points du sol n'est pas affectée par les changements de phase introduits dans la lumière par les irrégularités atmosphériques.

Dans la discussion de la 1re partie, nous avons montré que la corrélation dans un interféromètre d'intensité est due à la multiplication les unes par les autres des fréquences différences isolées $(\nu_1 - \nu_2)$ produites sur les deux détecteurs par les composantes ν_1 et ν_2 de la radiation incidente. La phase relative de ces différentes fréquences au multiplicateur, et par suite leur corrélation, ne sera pas changée si nous introduisons une variation de phase pour le rayonnement atteignant un des détecteurs, pourvu qu'il n'y ait pas de dispersion de phase notable dans l'intervalle de ν_1 à ν_2. Puisque la différence de phase totale introduite par la totalité

de l'atmosphère entre deux ondes lumineuses qui diffèrent en fréquence de 100 Mc/s est seulement de 30° environ pour 4 000 Å, il s'ensuit que nous pourrions presque enlever toute l'atmosphère au-dessus de l'un des détecteurs sans affecter notablement la corrélation. Il est donc permis de conclure que les variations de phase irrégulières dues à l'atmosphère n'affecteront pas le fonctionnement de l'appareil. Nous avons ainsi montré [5] que les variations dans l'amplitude et la direction apparente de la lumière produites par la scintillation dans l'atmosphère sont incapables d'affecter les mesures faites avec un interféromètre d'intensité.

2-3. Remarques sur les photons. — La figure 3 montre une forme intéressante d'interféromètre utilisant les ondes lumineuses. Un compteur de coïncidences C est monté pour enregistrer un coup quand il reçoit des impulsions simultanées des deux cellules photoélectriques.

L'amplification est suffisante pour que le compteur fonctionne lorsqu'un seul électron est émis par deux photocathodes. Il est facile de montrer que le nombre moyen de coups $\overline{C_R(T_0)}$ enregistrés en un temps T_0 quand la lumière est cohérente sur les deux détecteurs est donné par

$$\overline{C_R(T_0)} = 2\tau_c T_0 N_0^2 \tag{7}$$

où τ_c est le temps de résolution du compteur de coïncidence et N_0 le nombre de photoélectrons émis par unité de temps par chaque photocathode.

Quand la lumière est totalement cohérente sur les deux détecteurs, nous avons montré [3] que ce taux de comptage augmentera en moyenne de $\overline{C_c(T_0)}$, ou

$$\overline{C_c(T_0)} = \frac{1}{2} \tau_0 T_0 N_0^2 \tag{8}$$

où τ_0 est l'inverse de la largeur de bande de la lumière, en admettant que cette lumière est polarisée rectilignement.

En combinant ces deux équations, on trouve que l'accroissement relatif du taux de coïncidence dû à la cohérence de la lumière sur les deux détecteurs est :

$$\frac{\overline{C_c(T_0)}}{\overline{C_R(T_0)}} = \frac{1}{4}\frac{\tau_0}{\tau_c}. \tag{9}$$

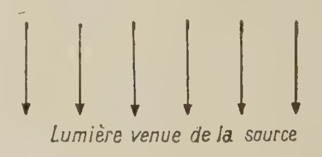
c'est-à-dire que l'accroissement relatif du taux de comptage est en gros égal au rapport du « *temps de cohérence* » [1] de la lumière au temps de résolution du compteur de coïncidence. Il s'ensuit que, pour un instrument pratique, il faut utiliser une bande spectrale très étroite dans la lumière de la source ; la technique du comptage de coïncidences est, par suite, d'une application très limitée.

[1] *Note du traducteur.* — Nous appelons « temps de cohérence » le rapport de la longueur de cohérence à la vitesse de la lumière.

L'analyse donnée ci-dessus peut naturellement être développée du point de vue de la statistique quantique, et on a montré [7] que les deux méthodes donnent le même résultat. En considérant les photons, on trouve que les fluctuations d'une cellule photoélectrique dépassent le bruit de fond habituel, car les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein, et non à celle de Boltzmann.

C'est ce bruit supplémentaire, dû au « groupement » des photons, qui est en corrélation dans les deux détecteurs quand ils font partie de la même case de l'espace des phases. Il est intéressant de noter [8] que, si nous remplaçons dans cette analyse les photons, qui se comportent comme des bosons, par des fermions, le sens prévu pour la corrélation serait inversé.

Notre étude sur la possibilité d'application de l'interférométrie d'intensité aux mesures utilisant la lumière a été sérieusement animée par de fortes controverses au sujet de l'interféromètre présenté



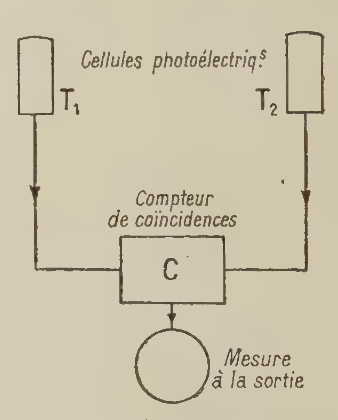


Fig. 3. — Interféromètre d'intensité utilisant un compteur de coïncidences.

sur la figure 3. Les objections étaient à la fois théoriques et pratiques :

Les objections pratiques étaient présentées par deux groupes de chercheurs, [9] et [10], affirmant que ce dispositif avait été essayé, et n'avait pas fonctionné. Mais la simple application de l'équation (9) à ces expériences montrait [11] qu'elles n'étaient pas concluantes. Dans les deux cas, le montage expérimental utilisait une source de lumière émettant une largeur de bande spectrale trop grande pour qu'un nombre significatif de coups en excès puisse être compté.

Les objections théoriques venaient surtout de gens qui imaginent la lumière comme une grêle de photons considérés comme des entités, persistant

depuis leur génération jusqu'à leur détection. De ce point de vue, qui donne une image grossièrement fausse de la théorie quantique de la lumière, il est en effet déraisonnable de s'attendre à ce que les photons émergent par paires du champ, alors qu'ils y sont introduits à des intervalles répartis au hasard. Une objection plus subtile [12], dont nous n'avons pas encore publié de réfutation satisfaisante, est que notre analyse ne s'accorde pas avec l'expression thermodynamique de la fluctuation du nombre des photons échangés entre un corps gris et un champ de rayonnement. Nous avons maintenant trouvé une solution de ce problème, qui est en cours de publication. En bref, la formule thermodynamique est fausse, car elle suppose que les flux de radiation incident et émis peuvent être considérés comme indépendants, ce qu'on peut montrer être inexact.

3. Vérification expérimentale de la théorie. — 3-1. ESSAIS DE LABORATOIRE. — Nous avons fait trois expériences de laboratoire relatives à la théorie de l'interféromètre d'intensité. Dans deux d'entre elles, nous utilisions, pour servir d'étoile artificielle, la lumière d'un arc à mercure à haute pression, et nous la recevions, à travers un miroir semi-argenté, sur deux cellules photoélectriques. En déplaçant l'une des cellules latéralement, nous pouvions régler la cohérence mutuelle des lumières sur les deux photocathodes. Les deux cellules étaient suivies d'amplificateurs à large bande (largeur de bande 40 Mc/s environ) et leurs courants de sortie étaient combinés dans un multiplicateur linéaire. Le second de ces essais a été mené avec un soin particulier et ses résultats sont indiqués sur la figure 4. Les points représentent la corrélation

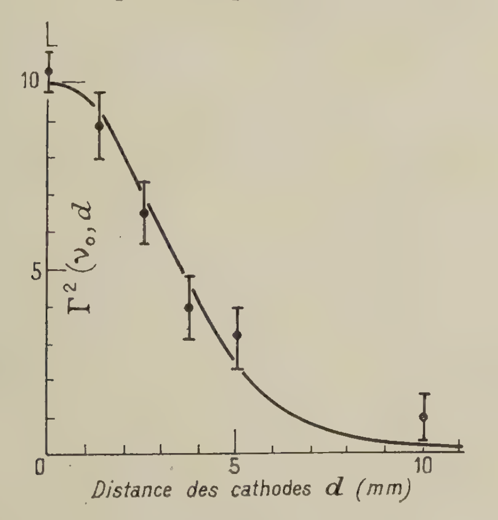


FIG. 4. — Valeurs expérimentale et théorique du facteur de corrélation normalisé $\Gamma^2(\nu_0,d)$ pour différentes valeurs de l'intervalle entre les photocathodes. La courbe théorique est en trait plein, et les résultats expérimentaux sont marqués par les points, avec l'erreur probable associée.

expérimentale en fonction de l'espacement des photocathodes, tandis que la ligne tracée est la courbe théorique. L'accord est satisfaisant.

Une troisième expérience de laboratoire utilisait un système optique analogue, mais la lampe à vapeur de mercure sous haute pression était remplacée par une lampe à un seul isotope donnant une bande très étroite, et les amplificateurs à large bande étaient remplacés par un compteur de coïncidences, comme dans la figure 3.

Les différences entre les taux de comptage avec, sur les photocathodes, des lumières complètement cohérentes, puis complètement incohérentes, furent mesurées et comparées avec les valeurs prévues par l'équation (9).

L'accroissement théorique du taux de comptage quand l'éclairement devient cohérent était de 2,07 % et sa valeur observée fut 1,93 ± 0,17 %, ce qui représente encore un accord satisfaisant avec la théorie.

3.2. UN INTERFÉROMÈTRE STELLAIRE EXPÉRIMENTAL. — Un interféromètre d'intensité stellaire rudimentaire fut construit pour éprouver le fonctionnement d'un tel appareil en présence de scintillations, et aussi pour acquérir une certaine expérience pratique de cette technique.

Deux projecteurs militaires ont été modifiés en supprimant les lampes à arc, et en leur substituant des cellules photoélectriques aux foyers des miroirs, qui avaient 156 cm de diamètre et une distance focale de 65 cm. Les sorties des deux cellules ont été connectées par des câbles avec un corrélateur qui utilisait des amplificateurs de largeur de bande 40 Mc/s environ, et un multiplicateur linéaire. La valeur moyenne de la corrélation instantanée était donnée par un intégrateur mécanique.

Pendant l'expérience, les deux projecteurs étaient dirigés vers l'étoile et on mesurait la corrélation en fonction de la longueur de base séparant deux miroirs.

Avec cet instrument assez grossier nous avons observé Sirius, [6], [15], et mesuré son diamètre apparent en trouvant 0,0071″ ± 0,00055″, valeur en accord raisonnable avec celle, 0,0069″, déduite des données disponibles.

La valeur absolue de la corrélation observée sur Sirius était en accord satisfaisant avec la valeur prévue. Comme l'étoile était toujours observée a moins de 20° au-dessus de l'horizon, avec une très forte scintillation, cette expérience confirme notre prévision théorique, selon laquelle un interféromètre d'intensité ne doit pas être sérieusement gêné par la scintillation.

4. Projet d'un interféromètre stellaire de très grand pouvoir séparateur. — 4.1. BUTS DE L'INSTRUMENT. — L'idée d'appliquer les méthodes inter-

férométriques à l'astronomie a été émise par Fizeau, mais les premières mesures de diamètre apparent d'une étoile ont été faites par Michelson et Pease en 1920. Ils ont déterminé le diamètre apparent d'α Orionis avec son interféromètre de base maximum 7 m environ.

Depuis ces premières mesures, les interféromètres ont été utilisés pour mesurer l'écart d'étoiles doubles, mais pas pour déterminer les diamètres apparents d'étoiles isolées. L'interféromètre de Michelson était d'application limitée à cause de sa base courte, et aussi de son emploi difficile. Une tentative pour doubler la base s'avéra infructueuse et l'intérêt pour l'application de l'interférométrie aux étoiles simples retomba.

Nous croyons qu'il serait utile pour l'astronomie stellaire d'étendre ces mesures originales de diamètres apparents ; en particulier, la mesure de ceux de certaines des nouvelles étoiles chaudes, qui ne sont pas encore connus, présenterait un intérêt considérable. Nous suggérons que ce problème de la mesure des étoiles chaudes devrait être attaqué au moyen d'un interféromètre d'intensité, et je vais maintenant proposer la description d'un instrument pratique que nous sommes en train d'étudier.

L'instrument proposé est destiné à la mesure des dimensions angulaires des étoiles de magnitude supérieure à 3. Leur nombre est d'environ 100. Leur liste contient au moins une étoile de Wolf-Rayet et plusieurs de type O, B et A, de sorte qu'on pourrait faire des mesures sur un grand nombre d'étoiles chaudes.

Pour obtenir un pouvoir de résolution suffisant, il faudra une longueur de base maximum de 200 m. Nous espérons qu'une observation durant environ 8 heures permettrait de mesurer le diamètre apparent d'une étoile de magnitude + 3 avec une précision de 10 % environ, celle d'une étoile de magnitude 0 avec une précision de 2 %.

4.2. Le système optique. — L'aspect général de l'instrument dérive de l'idée fondamentale indiquée sur la figure 1. Le système optique consiste en deux grands ensembles de miroirs qui dirigent la lumière d'une étoile vers les cathodes de cellules photoélectriques placées à leurs foyers. La figure 5 montre la relation entre la dimension du miroir et la magnitude des plus faibles étoiles observables ; cette courbe a été calculée pour les meilleures valeurs de l'efficacité quantique des cathodes et de la largeur de bande des amplificateurs que l'on puisse obtenir avec les équipements actuels.

On se propose de donner à chaque ensemble de miroirs 7 mètres de diamètre environ, et une distance focale de 7 m également. Chaque ensemble comprend 250 miroirs élémentaires de surface sphérique et de contour hexagonal. Ces miroirs élémentaires ont une suspension par trois points réglable. Ils sont en verre, d'épaisseur 12,5 mm environ. La surface antérieure est aluminiée et recouverte d'une couche de silice.

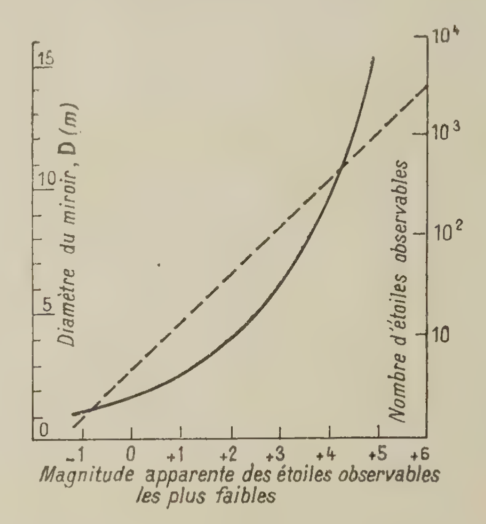


Fig. 5. — Diamètre minimum nécessaire du miroir pour obtenir un rapport signal/bruit de 3/1 en une heure, en fonction de la magnitude apparente de la plus faible étoile observable (λ = 4 300 Å). La ligne pointillée montre le nombre total d'étoiles, dans les deux hémisphères, supérieures à la magnitude limite.

Le rendement optique de chaque ensemble de miroirs est déterminé par la condition que toute la lumière provenant de l'étoile atteigne la photocathode, mais que la quantité de lumière reçue du ciel nocturne soit relativement petite, par exemple pas plus de 5 % de celle provenant de l'étoile. Cette dernière condition réduit le champ de chaque ensemble de miroirs, vu des photocathodes, à 15′ environ, et ainsi détermine l'astigmatisme acceptable, la qualité optique des miroirs élémentaires et la précision du mouvement d'entraînement. Pour le choix de la dimension des miroirs et de leur distance focale, nous avons essayé de transiger entre l'astigmatisme du système et les qualités optiques de miroirs d'un prix raisonnable. Nos derniers essais suggèrent que nous avons choisi initialement une distance focale trop courte.

Il est hautement souhaitable, pour beaucoup de raisons, de restreindre la largeur de bande de la lumière tombant sur les cathodes. Pour ce faire, la principale difficulté est d'abord d'obtenir deux filtres assortis avec une grande précision, et qui aient une courbe de transmission aussi rectangulaire que possible ; l'autre difficulté est que ces filtres doivent travailler en lumière très convergente. Une étude préliminaire montre qu'on peut utiliser des filtres interférentiels avec une largeur de bande de 200 Å environ et un diamètre de 15 cm, placés entre des lentilles convenables pour réduire la convergence du faisceau. Les deux ensembles de miroir seraient fixés sur des supports réglables en



Fig. 6. — Projet d'un ensemble de miroirs pour interféromètre stellaire.

azimut et en hauteur, et portés par des wagonnets. La figure 6 montre l'aspect du dispositif.

4.3. Entrainement des miroirs. — Les deux wagonnets roulent sur une voie circulaire d'un diamètre de 200 mètres, comme le montre la figure 7. En fonctionnement, les deux wagonnets sont entraînés sur la voie par des moteurs électriques, de façon à maintenir la droite qui les joint normale à la direction de l'étoile. La longueur de base reste ainsi constante pendant la durée d'une observation et les chemins optiques conservent une différence constante pour la lumière qui atteint les deux miroirs ; un défaut de ce dispositif est que l'angle de position de la source change continuellement par rapport à la base. La position des wagonnets est définie à 10 cm près.

Les miroirs sont orientés vers l'étoile par deux

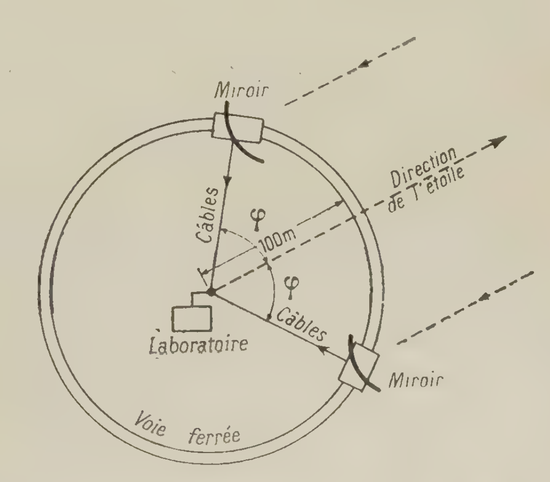


Fig. 7. — Projet de voie portant les deux ensembles de miroirs d'un interféromètre stellaire de base 200 m.

dispositifs. Le premier est une calculatrice électromécanique qui fournit continuellement l'azimut et la hauteur de l'étoile. La valeur de l'azimut est transmise aux deux wagonnets par deux différentiels qui ajoutent et retranchent l'angle φ (*fig.* 7) et déterminent ainsi la longueur de la base. La valeur de la hauteur commande directement l'inclinaison des miroirs. Pour que ce système fonctionne avec une exactitude suffisante, il serait nécessaire de poser la voie avec une très grande précision, et, pour éviter cette difficulté, l'orientation des miroirs est corrigée par un système auxiliaire. Celui-ci consiste en une cellule photoélectrique qui observe l'étoile à travers un obturateur tournant et corrige l'azimut et la hauteur des ensembles de miroirs de façon à centrer l'image de l'étoile sur la cathode de la cellule principale.

4.4. Le corrélateur. — Les courants de sortie des cellules sont transmis par des câbles coaxiaux à faibles pertes à un laboratoire situé au centre de la voie circulaire. Ces câbles sont suspendus, avec tous les autres câbles d'alimentation et de commande, à des caténaires attachés à un poteau au centre de la piste et aboutissant à chaque wagonnet. Nous espérons empêcher que le mouvement des caténaires ne dérèglent les déplacements des miroirs en les faisant aboutir à de petits wagonnets auxiliaires remorqués par ceux portant les miroirs.

Une des caractéristiques particulièrement attrayantes de la voie circulaire est que les câbles coaxiaux reliant les wagonnets au corrélateur sont de même longueur, et placés dans les mêmes conditions physiques, ce qui permet de réaliser simplement l'égalité nécessaire des chemins électriques entre les miroirs et le corrélateur.

Les cellules photoélectriques seront des photomultiplicateurs à cathodes hémisphériques semi-transparentes. Elles donneront des gains de 10^6 à 10^7. Leurs bruits à la sortie seront transmis au corrélateur par des câbles coaxiaux à isolement par l'air et amplifiés dans une bande de 0 à 100 Mc/s. Le corrélateur est assez compliqué, et je ne le décrirai pas en détail : un appareil analogue a déjà été décrit [3]. En bref, il utilise la commutation de phase dans les deux canaux et deux redresseurs sensibles à la phase en série. La corrélation actuelle est obtenue dans un multiplicateur linéaire.

On se propose d'enregistrer la corrélation, à des intervalles de quelques secondes, en même temps que les courants photoélectriques des deux cellules. La connaissance de ce courant, ainsi que celle du gain du système, est nécessaire pour normaliser la corrélation observée. Toutes les données des instruments sont notées en « digits » et imprimées.

Conclusions et remerciements. — Je voudrais résumer ainsi ce travail : nous avons amélioré l'analyse théorique générale du principe de l'interféromètre d'intensité, et de son application à l'astronomie comme interféromètre stellaire, et nous avons fait quelques expériences pour contrôler cette théorie. Cette technique nous paraît apporter une contribution valable à l'astronomie pour la mesure du diamètre apparent d'étoiles chaudes et nous proposons, si les résultats de l'étude du projet sont favorables, la construction d'un interféromètre stellaire de base maximum 200 m, et avec des miroirs assez grands pour permettre l'étude des étoiles supérieures à la magnitude + 3.

L'étude du projet d'interféromètre stellaire est financé par le Department of Scientific and Industrial Research, et poursuivi comme une étude commune à l'Université de Manchester et à l'École de Physique de l'Université de Sydney. Je remercie MM. Dunford et Elliot pour la photographie de la figure 6.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 663.
[2] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1957, **242**, 300.
[3] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1957, **243**, 291.
[4] Wolf (E.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, ser. 8, 351.
[5] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1958, **248**, 199.
[6] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 1958, **248**, 222.
[7] Kahn (F. D.), *Optica Acta*, 1958, **5**, 93.
[8] Purcell (E. M.), *Nature*, 1956, **178**, 1449.
[9] Adam (A.), Janossy (L.) et Varga (P.), *Acta Physica Hungarica*, 1955, **4**, 301.
[10] Brannen (E.) et Ferguson (H. I. S.), *Nature*, 1956, **178**, 481.
[11] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Nature*, 1956, **178**, 1447.
[12] Fellgett (P. B.), *Nature*, 1957, **179**, 956.
[13] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Nature*, 1956, **177**, 27.
[14] Twiss (R. Q.), Little (A. G.) et Hanbury Brown (R.), *Nature*, 1957, **180**, 324.
[15] Hanbury Brown (R.) et Twiss (R. Q.), *Nature*, 1956, **178**, 1046.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

MÉTHODES MODERNES DE MESURE DES FORCES D'OSCILLATEUR

Par H. VAN REGEMORTER.

Résumé. — Les différentes méthodes de mesure des forces d'oscillateur sont sommairement examinées. Les résultats de ces méthodes sont comparés et une bibliographie détaillée, classée par élément, permet de retrouver ces résultats.

Abstract. — Different methods of experimental determination of atomic oscillator strengths are briefly reviewed. The results of these methods are compared and an exhaustive bibliography gives the data now available for each element.

Si les longueurs d'onde des raies spectrales sont connues avec six ou sept chiffres significatifs pour plus de 300 000 raies, les forces d'oscillateur, par contre, ne sont connues que pour quelques centaines

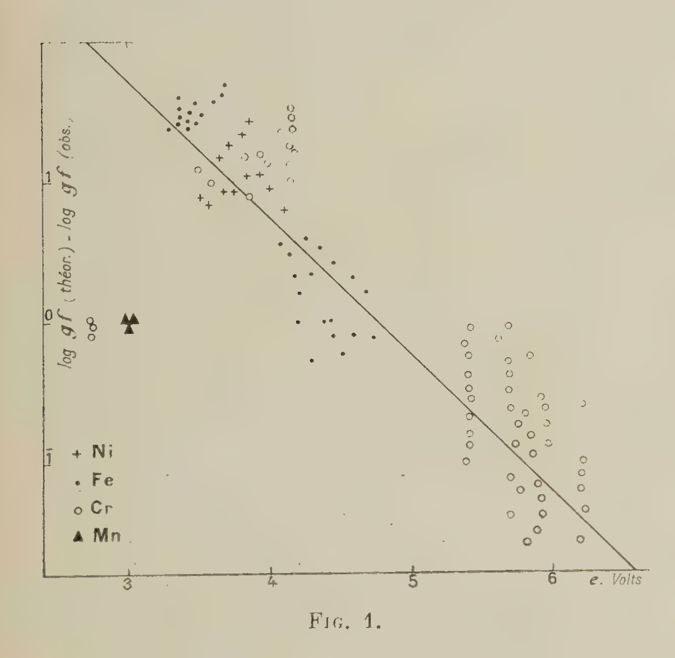


FIG. 1.

de raies et sont en fait actuellement encore fort mal connues, puisque certaines déterminations diffèrent en moyenne d'un facteur 3.

La connaissance des forces d'oscillateur est pourtant indispensable à toute étude des intensités des raies spectrales, or celle-ci est un des chapitres fondamentaux de l'astrophysique, puisque les raies d'un spectre stellaire sont de grandes sources d'informations sur la structure des couches extérieures des étoiles.

Il existe de plus des divergences considérables entre les forces d'oscillateur f mesurées et les f calculés à partir des tables de Bates et Damgaard ou par d'autres méthodes. Dans la figure 1 tirée d'un travail récent de Allen et Asaad (1955) [6], on voit le désaccord entre le calcul et l'observation. On ignore actuellement la raison de la régularité de la variation de la quantité

$$y = \text{Log } gf \text{ (calculé)} - \text{Log } gf \text{ (observé)}$$

en fonction du potentiel d'excitation du niveau supérieur de la transition. g est le poids statistique du niveau inférieur.

On trouvera dans le livre *Resonance radiation and excited atoms*, datant de 1934, de Mitchell et Zemansky, un exposé exhaustif de toutes les méthodes utilisées jusqu'alors pour mesurer les forces d'oscillateur et les durées de vie des états excités.

Nous ne reviendrons pas sur ces méthodes, mais plusieurs méthodes modernes que nous exposerons plus loin ne sont que des perfectionnements des premières.

Nous examinerons successivement les méthodes de mesures directes des forces d'oscillateur par l'étude des largeurs de raies, puis les techniques modernes de mesures des durées de vie.

Forces d'oscillateur et durées de vie. — Par définition la force d'oscillateur f est le nombre d'oscillateurs classiques qui provoquent la même absorption qu'un atome réel pour une transition donnée. Cette quantité est directement liée aux coefficients de probabilité de transition d'Einstein.

En écrivant que l'absorption (dans un cylindre de section égale à 1 cm², de longueur ds, dans la direction de la longueur) de N_1 atomes par cm³ se trouvant dans l'état fondamental

$$N_1 \, B_{12} \, I_\nu \, h\nu_{12} \frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi} \, \mathrm{d}s$$

est égale à l'absorption de N oscillateurs classiques dans le même cylindre

$$N \frac{\pi e^2}{mc} I_\nu \, d\omega \, ds$$

on obtient

$$f_{12} = \frac{N}{N_1} = \left[\frac{mc}{4\pi^2 e^2} h\nu_{12}\right] B_{12}.$$

Cette relation écrite ici pour une transition de résonance est valable pour n'importe quelle transition. Le principe de la microréversibilité des échanges donne une relation entre les coefficients d'Einstein.

$$N_1 B_{12} I_\nu = N_2[A_{21} + B_{21} I_\nu].$$

De plus à l'équilibre thermodynamique

$$I_\nu = B_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} [e^{-h\nu/kT} - 1]^{-1} \qquad \frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-R\nu/kT}.$$

Ces trois relations permettent d'établir la relation

$$B_{12} = \left[\frac{g_2}{g_1} \frac{c^2}{2h\nu^3}\right] A_{21}$$

d'où

$$f_{12} = \left[\frac{1}{3\gamma} \frac{g_2}{g_1}\right] A_{21} \text{ avec } \gamma = \frac{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}{3mc^3}.$$

La dernière expression de f_{12} relie pour une raie de résonance la force d'oscillateur et la durée de vie de l'état excité correspondant. En effet, par définition, en l'absence de tout rayonnement

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A_{21} \qquad N_2 = (N_2)_0 \, e^{-A_{21}t}.$$

La durée de vie moyenne du niveau de résonance sera

$$\tau_2 = \frac{1}{(N_2)_0} \int_0^\infty t A_{21} N_2 \, dt = \frac{1}{A_{21}}.$$

La force d'oscillateur d'une raie de résonance pourra s'écrire

$$f_{12} = \left[\frac{1}{3\gamma} \frac{g_2}{g_1}\right] \frac{1}{\tau_2}.$$

Pour les transitions différentes des transitions de résonance

$$f_{n'm} = \left[\frac{1}{3\gamma} \frac{g_n}{g_{n'}}\right] A_{nm'}.$$

Mais la durée de vie d'un niveau n dépendra cette cette fois de toutes les probabilités de passage de l'atome à l'état n à un état m inférieur

$$\tau_n = \frac{1}{\sum\limits_{m<n} A_{nm}}.$$

Dans le cas des raies de résonance, il reviendra au même de mesurer la force d'oscillateur, ou de mesurer directement la durée de vie du niveau de résonance.

Pour les autres raies, si l'on veut, comme c'est le cas en astrophysique, connaître la force d'oscillateur, il faudra utiliser des méthodes permettant de la mesurer directement.

Mesures directes de forces d'oscillateur par l'étude des largeurs des raies. — Le principe de ces méthodes est très simple : la largeur équivalente d'une raie faible, produite par exemple par l'absorption d'une couche optiquement mince, est directement proportionnelle au nombre d'atomes absorbants et à la force d'oscillateur f.

$$\frac{W}{\lambda} = \frac{\pi e^2}{mc^2} \lambda f N_i H$$

où N_i est le nombre d'atomes par unité de volume se trouvant à l'état inférieur de la transition considérée, et H est l'épaisseur de la couche. Par largeur équivalente W d'une raie d'absorption il faut entendre la quantité

$$W = \int (1 - r_\lambda) \, d\lambda$$

où $r_\nu = \dfrac{I_\nu \text{ (Intensité dans la raie)}}{I_c \text{ (Intensité du continu)}}$ est l'intensité résiduelle.

Pour des raies de l'atome neutre, en équilibre thermodynamique, on a

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{U_0(T)} e^{-X_i/kT}$$

avec : X_i et g_i, potentiel d'excitation et poids statistique du niveau considéré.
N_0, nombre d'atomes neutres par cm^3.
U_0 fonction de partition.

d'où

$$f = F(T, N_0) \, W$$

avec

$$F(T, N_0) = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda^2} \frac{U_0(T)}{g_i} e^{+X_i/kT} \frac{1}{N_0 H}.$$

La connaissance de f implique donc une connaissance très précise de la température T et du nombre d'atomes N_0.

A partir de 1935, A. S. King et R. B. King [8] ont entrepris les mesures de forces d'oscillateur de raie du fer, du nickel, du titane et du vanadium.

Le rayonnement d'une lampe à filament de tungstène à plus du 3 000° passe au travers d'un tube contenant l'élément absorbant, tube qui est maintenu à température élevée (de 1 700° à 2 500°) par un four électrique qui l'entoure (voir A. S. King [9]).

Un four analogue a été utilisé par Carter [10] pour étudier les raies du fer en émission.

Cette méthode encore utilisée actuellement, sert essentiellement à déterminer des valeurs relatives des forces d'oscillateur, pour la détermination desquelles il n'est pas nécessaire de connaître le nombre d'atomes N_0.

Il est cependant indispensable de connaître la température T et celle-ci doit être homogène dans le tube. Or, s'il est possible de maintenir une température uniforme de 2 500° à $\pm$ 5 % à l'intérieur du tube, il n'en est plus de même aux bords du tube et surtout aux deux bouts. C'est ainsi que les raies d'émissions sont sérieusement affectées par la réabsorption par les vapeurs plus froides des extrémités du tube.

Une erreur supplémentaire sur les f vient de ce que l'on doit estimer à 10 % l'erreur sur les largeurs W des raies faibles observées.

Le même dispositif a été appliqué par King et Stockbarger [11] à la détermination des forces d'oscillateur absolues de 3 raies : λ 3 261 de Cd I, λ 3 247 et 3 274 de Cu I. Estabrook [12] a mesuré ainsi les forces d'oscillateur absolues de 3 raies du chrome et de 3 raies du nickel. Quelques-unes de ces valeurs sont

données dans le tableau I comparées à d'autres déterminations.

Pour avoir les valeurs absolues, il est nécessaire de connaître le nombre d'atomes se trouvant dans le tube, soit la pression de vapeur. Celle-ci est souvent déterminée d'après la formule de Langmuir qui donne P_v en fonction de la température et du degré d'évaporation. Malheureusement, les déterminations des pressions de vapeur sont souvent très mauvaises et discordantes, et ceci se répercute sur les déterminations des valeurs absolues de f. Aussi a-t-on cherché dans les mesures récentes à faire que le nombre d'atomes N_0 soit donné directement par l'expérimentation.

Wessel et Koppermann [13] produisent un jet de l'élément à étudier au moyen d'un four électrique. La lumière d'une source continue traverse à angle droit le jet qui s'échappe du four et est reçue ensuite sur la fente d'un spectrographe à réseau.

Le nombre d'atomes absorbants est déterminé ici en plaçant des petites feuilles d'aluminium en différents points du jet lumineux et en pesant ces feuilles avant et après l'envoi du jet.

Le poids du dépôt donne une mesure du flux, donc du nombre d'atomes absorbants. Connaissant ce nombre, la température du four et mesurant les largeurs des raies d'absorption, il est possible de déterminer ainsi les valeurs absolues des forces d'oscillateur, pour les raies d'absorption issues du niveau fondamental.

Cette méthode est actuellement utilisée aux U. S. A. par Davis, Routly et King [14].

On trouvera dans le tableau I les valeurs de Wessel et Kopfermann pour 2 raies du fer, et celles de Davis et al. pour des raies de Cr *I*, Cu *I*, Mn *I* et Fe *I*.

Huldt et Lagerquist [15] obtiennent un spectre d'émission en introduisant un sel de l'élément à étudier dans une flamme à acétylène. La pression de vapeur du métal après dissociation, est déterminée d'après la quantité de sel introduite. Cette méthode a été appliquée pour des raies de Cr *I* et de Mn *I*.

La majeure partie de l'erreur de f — estimée à 50 % — vient de la détermination de la température dans la flamme. Pour Cr *I*, les valeurs trouvées sont beaucoup plus petites que celles déterminées par d'autres méthodes — comme on le voit sur le tableau I. Une erreur sur la pression de vapeur peut modifier ces résultats.

Les physiciens de Kiel utilisent un arc où les conditions physiques entre les électrodes sont stabilisées par un mouvement d'eau tourbillonnaire. La température de l'arc peut atteindre 50 000°. Lochte-Holtgreven [18] est arrivé ainsi à diminuer considérablement les fluctuations de températures dues à la convection et à la volatilisation des électrodes. Motschmann [16] a mesuré ainsi les forces d'oscillateur absolues pour 10 groupes de raies de N*I*. A Kiel ont été faits récemment de nombreuses mesures pour C*I*, C*II*, O*II*, N*II*, Si*II*.

Dans la méthode proposée récemment par Allen et Asaad [17] les électrodes de l'arc sont constitués de composés du cuivre avec de petites quantités de l'élément que l'on veut étudier (Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ag, Sn, Mn, Bi). Les électrodes se volatilisent et la composition chimique du plasma entre les pôles est la même que celle des électrodes qui est connue. Le rayonnement de ce plasma est reçu sur la fente d'un spectrographe et la mesure des intensités des raies d'après une échelle arbitraire, donne l'intensité des forces d'oscillateur relatives correspondantes. Il est possible ainsi de mesurer un grand nombre de forces d'oscillateur relatives que Allen et Asaad ramène à une échelle absolue en utilisant les meilleures valeurs mesurées ou calculées des forces d'oscillateur absolues.

La détermination directe de la température T du plasma, qui n'est pas en équilibre thermique, ne pouvant être faite, les auteurs adoptent des températures d'excitation qui dépendent en fait de l'échelle des températures du four de King.

Pour l'astrophysique, la connaissance des forces d'oscillateur pour les raies partant des niveaux très excités et pour les raies d'atomes ionisés, est un impérieux besoin.

Il semble que les méthodes les plus appropriées soient celles qui permettent d'obtenir de hautes températures homogènes et qui donnent une estimation convenable du nombre d'atomes absorbants. Aussi la méthode de Wessel et Kopfermann s'est-elle rapidement développée et peut-on espérer de nombreux résultats de la méthode de Motschmann et des physiciens de Kiel.

TABLEAU I

COMPARAISON DES MESURES DE FORCES D'OSCILLATEUR ABSOLUES

I. — CHROME.

	DAVIS ET AL. [1954]	ESTABROOK [1951]	HULDT ET AL. [1952]
λ 4 290	0.025	0.047	0.00055
4 275	0.031	0.067	0.00076
4 254	0.046	0.084	0.00097
3 605	0.065		0.0016
3 593	0.084		0.0022
3 578	0.099		0.0028

II. — CUIVRE.

	DAVIS ET AL. [1954] +	KING ET STOCKBARGER [1940] +
λ 3 274	0.16	0.22
3 247	0.31	0.42

III. — MANGANÈSE.

	DAVIS ET AL. [1954] +	HULDT ET AL. [1952]
λ 4 030	0.060	0.062
4 033	0.034	0.046
4 034	0.031	0.031

IV. — FER.

	DAVIS ET AL. [1954]	KOPFERMANN ET WESSEL [1951]
λ 3 720	0.032	0.043

	ZIOK [1957]	KING [1942]
λ 3 720	0.046	0.010 (0.030 corrigé +)

+ *Remarque.* — Ces valeurs sont données par Minnaert, dans les Transactions of the I. A. U. Meeting, Cambridge 1958, p. 124. Pour Mn on se réfèrera à l'article de Allen et Asaad [17]. La correction à la valeur de King de la force d'oscillateur de la ligne λ = 3 720 du fer a été faite en corrigeant la pression de vapeur.

Mesures directes des durées de vie. — L'exposé et les résultats des méthodes classiques de mesure des durées de vie se trouvent dans le livre de Mitchell et Zemansky : *Resonance Radiation and excited atoms* (voir pages 145, 146, 147).

On constate une dispersion assez grande des résultats suivant la méthode utilisée (dispersion anormale, absorption, dépolarisation accompagnant la rotation du plan de polarisation), et comme on l'a remarqué récemment, suivant la température à laquelle on opère et suivant l'appareillage qu'on utilise. En effet, il est fort difficile d'atteindre réellement la durée de vie en raison principalement de la diffusion multiple : le photon incident qui vient de la source excitatrice est absorbé par un atome donné. Il est réémis en moyenne après un temps τ (durée de vie) mais n'est détecté par l'observateur qu'après avoir été absorbé et réémis par un ou plusieurs autres atomes, après un temps τ_1 (durée d'emprisonnement du photon) qui est plus grand que τ. Ce qu'on mesure est donc généralement le temps d'emprisonnement τ_1 qui dépend de la densité (de N, nombre d'atomes absorbants) et de la géométrie du montage (forme de la cellule, conditions d'excitation).

Pour avoir réellement τ (durée de vie) on peut soit s'inspirer de la théorie de l'emprisonnement d'une radiation due à Holstein, soit faire plusieurs expériences à des densités différentes : pour les très faibles densités, la durée τ_1 tend vers la durée de vie τ.

Dans la méthode récemment proposée par S. Heron, McWhirter et Rhoderick [19], les atomes à étudier sont excités par des bombardements d'électrons. Les photons émis, correspondant à une transition donnée, sont séparés par un filtre interférentiel, puis reçus sur un multiplicateur de photons. Flux excitateur et flux d'émission sont connectés aux deux bornes d'un dispositif de coïncidence pouvant estimer des différences de l'ordre de 10^{-8} seconde.

La coïncidence ne peut avoir lieu que si le temps de retard apporté au signal de l'excitation (par un allongement réglable du câble de transmission) est égal au temps qui sépare l'excitation du niveau étudié et l'instant de sa désexcitation par émission de photons.

On peut ainsi vérifier que la population du niveau excité décroît exponentiellement avec le temps. Mais ce qu'on mesure ainsi n'est que la durée d'emprisonnement τ_1 qui intervient dans la dépopulation exponentielle $N = N_0 \, e^{-t/\tau_1}$ et on obtient des valeurs différentes de τ_1 suivant la pression à laquelle on opère.

Opérant à des pressions différentes, les auteurs utilisent la théorie de Holstein qui donne le rapport τ_1/τ en fonction de la température, de la pression et de la géométrie du tube, pour obtenir la durée de vie.

S. Heron et al. ont étudié ainsi quelques niveaux de l'hélium. Leurs résultats sont donnés ici, comparés à différentes déterminations théoriques.

	$3\,^3P$	$4\,^3S$	$3\,^3P$	$4\,^3P$	$3\,^3D$
Hylleraas	7.55	10.2	11.8	12.7	1.28
Goldberg	7.20	—	8.3	—	1.52
Bates et D.	7.47	6.4	9.7	13.8	1.39
S. Héron et al.	7.40 ± 0.1	6.75 ± 0.1	11.5 ± 0.5	15.3 ± 0.2	1.0 ± 0.5

La méthode précédente est en défaut lorsque le niveau étudié est aussi peuplé par des effets de cascade. Dans ce cas, Brannen, Hunt, Adlington et Nicholls [28] ont transformé le montage de la façon suivante : aux deux bornes du dispositif de coïncidence ils acceptent les flux correspondants aux 2 étapes de la cascade. Le retard mesurera ici la durée de vie du niveau intermédiaire.

K. Ziok [20] a utilisé une méthode assez analogue pour calculer la durée de vie du niveau de résonance du fer.

Il trouve ainsi pour la raie 3 720 Å du fer, $f = 0.046 \pm 30$ % en bon accord avec le résultat de Kopfermann et Wessel [13] : $f = 0.043 \pm 20$ %.

L'étude des résonances magnétiques des états optiquement excités a été appliquée par Brossel et Bitter [21] à la mesure de la durée de vie du niveau $6\,^3P_1$ du mercure.

La vapeur de mercure est soumise à l'action de la radiation de résonance $\lambda = 2\,537$ Å. Suivant l'état de polarisation de cette radiation, on peuple différemment les sous-niveaux Zeeman de l'état $^3P_1$ et l'on se trouve dans les conditions où la résonance magnétique peut être observée : un champ H_1 de haute fréquence change les populations relatives des sous-niveaux Zeeman et fait varier le degré de polarisation des raies optiques issues du niveau $^3P_1$. Laissant le champ de radiofréquence H_1 constant, on fait varier le champ permanent H_0 qui fixe la décomposition Zeeman. Pour une certaine valeur de H_0, il y a résonance et des transitions ont lieu entre le niveau central ($m = 0$) et les sous-niveaux Zeeman ($m = \pm 1$), ce qui change l'état de polarisation de la lumière émise.

Quand l'intensité du champ H_1 devient très faible, on montre que la courbe de résonance (de l'intensité I_σ des composantes σ émises en fonction de H_0) a une largeur proportionnelle à la durée de vie du niveau $6\,^3P_1$. Brossel et Bitter ont trouvé ainsi $\tau = 1{,}55\ 10^{-7}$ s, valeur nettement plus grande que celles déterminées dans le passé par des méthodes purement optiques [1].

Guiochon, Blamont et Brossel [22] ont montré qu'il est nécessaire de tenir compte de la diffusion multiple de la raie 2 537 Å par la vapeur de mercure. Opérant à différentes densités de vapeur, ils ont montré que pour les très basses densités τ_1 tendait vers une limite $\tau = 1{,}18\ 10^{-7}$ s, qui est la durée de vie du niveau.

Récemment J. P. Barrat [23] a vérifié que la méthode de Hanle (rotation du plan de polarisation et dépolarisation de la raie de résonance par un champ magnétique) conduisait au même résultat.

La durée d'emprisonnement τ_1 dépend exactement de la même façon de la densité (de 2.10^{10} à 2.10^{13} atomes par cm^3) et tend vers une même limite τ égale à la durée de vie.

Dans d'autres mesures récentes, l'excitation par une radiation polarisée, permettant d'obtenir une excitation sélective des sous-niveaux Zeeman, est rem-

placée par un bombardement électronique de direction donnée qui lui aussi provoque une excitation sélective des sous-niveaux magnétiques. Il est possible d'atteindre ainsi un très grand nombre des niveaux excités. Pebay-Peyroula, Brossel et Kastler [24], Dehmelt [25] et Pebay-Peyroula ont déterminé ainsi les durées de vie de plusieurs niveaux du mercure.

L'utilisation du tube de chocs. — Le tube de choc, mis au point par les physiciens américains, offre la possibilité de mesurer dans de bonnes conditions les forces d'oscillateur.

Cet appareil est décrit en détail par Kantrowitz [26], Aller [27] et Turner [7]. Un long tube est séparé en deux chambres par une membrane. L'une est à haute pression (10 à 100 atm.) et contient de l'hydrogène ou de l'hélium. L'autre est à basse pression et contient de l'argon ou du néon, ainsi qu'une petite quantité de l'élément à étudier. Après rupture de la membrane, les gaz de la chambre à basse pression sont compressés comme par un piston. L'onde de choc se réfléchit au bout du tube, l'énergie cinétique est convertie en énergie thermique et la région derrière l'onde réfléchie peut être portée ainsi à des températures plus grandes que 15 000°.

Pression et température en chaque point du tube et à chaque instant peuvent être calculées à partir de l'hydrodynamique en fonction de la vitesse de l'onde incidente. Les conditions physiques sont uniformes dans une section du tube et varient en fonction du temps : le spectre d'une section donnée est enregistré par une caméra, et on peut suivre ainsi les progrès de l'excitation et de l'ionisation en fonction du temps et mesurer la vitesse de l'onde de chocs.

De la largeur des raies observées, on peut déduire les valeurs des forces d'oscillateur.

Les premières mesures sont en cours pour le néon, en même temps que l'on cherche à préciser les mesures de la vitesse de l'onde de choc.

Conclusion. — De grands progrès ont été faits ces dernières années dans la détermination des forces d'oscillateur.

Pour certains éléments — pour le fer en particulier — plusieurs mesures absolues donnent sensiblement les mêmes résultats. D'autres méthodes, par exemple celle de Allen et Asaad [17], permettent de déterminer rapidement un grand nombre de valeurs relatives qu'il est possible de raccorder à une échelle absolue quand on connaît bien la force d'oscillateur absolue d'une raie.

Le nombre de déterminations est encore très insuffisant par rapport aux besoins des astrophysiciens et particulièrement de ceux qui s'occupent d'atmosphères stellaires. Il serait par exemple du plus grand intérêt de connaître les forces d'oscillateur des raies issues de niveaux très excités, qui se forment dans des régions assez profondes des atmosphères. Il y a en effet beaucoup à apprendre sur la structure des couches extérieures des étoiles, de la variation des largeurs de raies suivant leur potentiel d'excitation.

Les physiciens sont à juste titre avant tout préoccupés par les progrès de la connaissance de la structure de l'atome. Ainsi ont-ils été conduits à discuter d'une manière critique les mesures des durées de vie et à proposer de nouvelles méthodes de mesure.

La structure d'une étoile ne révèle ses paramètres que lorsque sont connues les structures de nombreux atomes. Les astrophysiciens ont donc besoin d'un très grand nombre de forces d'oscillateur et souhaitent que les méthodes modernes soient appliquées à la détermination d'un grand nombre de valeurs.

Manuscrit reçu le 12 juillet 1958.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux :

[1] Mitchell et Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 1934.
[2] Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Springer, Berlin, 1955, chap. 12, 13, 14.
[3] Minnaert, *Transactions I. A. U.*, Cambridge, 1955. Report on tables of f values, p. 214. *Idem*, 1958, p. 126.
[4] Biermann, in Landolt-Bornstein, Zahlenwerte und functionen, Springer, Berlin, 1950.
[5] Plaskett, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1947, **107**, 117.
[6] Allen, Astrophysical Quantities, Athlone Press, London, 1955. Allen et Asaad, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1955, **115**, 571.
[7] Conference on Stellar Atmospheres, Indiania University, Oct. 1954.

Exposés des méthodes :

[8] King (R. B.) et King (A. S.), *Astrophys. J.*, 1938, **87**, 24.
[9] King (A. S.), *Astrophys. J.*, 1922, **56**, 318.
[10] Carter, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 962.
[11] King et Stockbarger, *Astrophys. J.*, 1940, **91**, 488.
[12] Estabrook, *Astroph. J.*, 1951, **113**, 684.
[13] Wessel et Lopferman, *Z. Physik*, 1951, **130**, 100.
[14] Davis, Routly et King, Conf. Stellar Atmosph., Indiana, 1954.
[15] Huldt et Lagerqvist, *Ark. Phys.*, 1952, **5** (1, 2).
[16] Motschmann, *Z. Physik*, 1955, **143**, 77.
[17] Allen et Asaad, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1957, **117**, 36.
[18] Lochte-Holtgreven in Colloque de Spectroscopie d'Amsterdam, 1956. Pergamon Press, 1957, p. 111.
[19] Héron (S.), McWhirter et Rhoderick, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1956, **234**, 565.
[20] Ziok (K.), *Z. Physik*, 1957, **147**, 99.
[21] Brossel et Bitter, *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 311.
[22] Guiochon, Blamont et Brossel, *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99.
[23] Barrat, *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785.
[24] Pebay-Peyroula, Brossel et Kastler, *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 840.
[25] Dehmelt, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1125.
[26] Kantrowitz, Scientific American, Sept. 1954.
[27] Aller, Sky and Telescope, **14**, Dec. 1954.
[28] Brannen, Hunt, Adlington et Nicholls, *Nature*, 1955, **175**, 810.

Table des forces d'oscillateur.

Abréviations :

Q : f calculé par la théorie quantique.
K : Méthode de King. e = émission.
E : Émission dans un arc ou une flamme.
S : Méthode de Wessel et Kopfermann.
A : Absorption, dispersion anormale, magnéto-rotation

RM : Méthode des résonances magnétiques.
α : Mesure absolue.
R : Raie de résonance.
c : f est donné aussi pour les transitions avec le continu.

H Sugiura, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 1929, **11**, 1. Qc.
Bethe, *Hand. Physik*, **24**, 1, Kap. 3, Berlin, 1933. Qc.
Rudnick, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 807. Q.
Menzel et Pekeris, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1936, **96**, 77. Qc.

He Lévy, *Z. Physik*, 1931, **72**, 578. A.
Vinti, *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 632 ; 1933, **44**, 524. Qc.
Wheeler, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 258. Qc.
Körwien, *Z. Physik*, 1934, **91**, 1. Qc.
Hylleraas, *Z. Physik*, 1937, **106**, 395. Q.
Goldberg, *Astrophys. J.*, 1939, **90**, 414 ; 1941, **93**, 244. Qc.
Huang, *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 354. Qc.
Lamb, *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 559. RM.

Li Trumpy, *Z. Physik*, 1927, **44**, 575. A ; 1928, **50**, 228. Q ; 1929, **54**, 372. Qc ; 1929, **57**, 787. Q ; 1930, **61**, 54. Q ; 1931, **71**, 720. Ac.
Hargreaves, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1929, **25**, 75. Q.
Filippov, *Z. Physik*, 1931, **69**, 526. A.
Fock et Petrashen, *Z. Sov. Phys.*, 1935, **8**, 547. Q.
Key, Diss. Utrecht, 1937. E.
Stephenson, *Nature*, 1951, **167**, 156. Aα.
Tunstead, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A) 1953, **66**, 304. Cα.
Stewart, *Proc. Phys. Soc.*, London, (A) 1954, **67**, 917. Qc.

Be Hartree et Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A) 1935, **150**, 9 ; 1936, **154**, 588.
Biermann et Trefftz, *Z. Astrophys.*, 1949, **26**, 234. QR.

CI Maecker, *Z. Physik*, 1953, **135**, 13. Eα.

CII Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **25**, 325. Q.

N Motschmann, *Z. Physik*, 1955, **143**, 77. Eα.

O Yamanouchi et Kotani, *Proc. Math. Phys. Soc.*, Japan, 1940, **22**, 60 et 569 ; 1942, **24**, 351. Q.
Garstang, 1951, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.* **111**, 115. Q.
Jurgens, *Z. Physik*, 1954, **138**, 613. Eα.

OII Hartree, Hartree et Swirles, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (A) 1939, **238**, 299. Q.
Bates et Damgaard, *Astrophys. J.*, 1948, **107**, 383. Q.
Garstang, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1954, **114**, 118. Q.

Ne Ladenburg, *Z. Physik*, 1928, **48**, 15, 26, 51 ; 1930, **65**, 167, 189. A.
Shortley, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 295. Q.
Ufford, *Astrophys. J.*, 1937, **85**, 249. Q.
Seaton, *Proc. Phys. Soc.*, London, (A) 1954, **67**, 927. Qc.

NeII Garstang, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1954, **114**, 118. Q.

Na Minkowsky, *Z. Physik*, 1926, **36**, 839. Aα.
Schütz, *Z. Physik*, 1926, **38**, 864. A.
Sugiura, *Phil. Mag.*, 1927, **4**, 495. Q.
Filippov et Prokofiew, *Z. Physik*, 1929, **58**, 255. Q.
Trumpy, *Z. Physik*, 1928, **47**, 804. Ac ; 1930, **61**, 54. Q ; 1931, **71**, 720. Ac.
Ladenburg et Thiele, *Z. Physik*, 1931, **72**, 697. Aα.
Held (V. D.), Diss. Utrecht, 1932. E.
Ornstein et Key, *Physica*, 1934, **1**, 945. E.
Fock et Petrashen, *Z. Sov. Phys.*, 1935, **8**, 547. Q.
Righini, *Z. Astrophys.*, 1935, **10**, 344. Q.
Rudkjøbing, *Publ. Kopenhagen Obs.*, 1940, **124**. Qc.
Dempster, *Astrophys. J.*, 1942, **96**, 295. Q.
Biermann, *Z. Astrophys.*, 1943, **22**, 157. Q.
Paul, *Z. Physik*, 1944, **124**, 121.
Kvarter, *Bull. Acad. USSR*, 1945, **9**, 236.
Dupuy, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 654.
Biermann, *Veröff. Gött.*, 1947, **86**. Q.
Kvater, *Vestnik. Univ. Leningrad*, 1947, **2**, 135.
Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **25**, 325. Q.
Dichtburn et Jutsum, *Nature*, London, 1950, **165**, 723. Cα.
Stephenson, *Proc. Phys. Soc.*, London, (A) 1951, **64**, 458. Aα.
Dichtburn, Jutsum et Marr, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A) 1953, **219**, 89. Cα.

Mg Mitchell et Zemansky, Resonance Radiation, 1934, p. 151. Q.
Rubenstein, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1007.
Kersten et Ornstein, *Physica*, 1941, **8**, 1124. E.
Kersten et Ornstein, Diss. Utrecht, 1941. E.
Biermann et Trefftz, *Z. Astrophys.*, 1949, **26**, 213.
Trefftz, *Z. Astrophys.*, 1949, **26**, 240 ; 1950, **28**, 67. Q.
Ditchburn et Marr, *Proc. Phys. Soc.*, London, (A) 1953, **66**, 655. C.
Ostrovskii et Penkin, Optika i Spectrosc., Moscou, 1957.

MgII Biermann, *Z. Astrophys.*, 1943, **22**, 157. Q.
Biermann, *Veröff. Gött.*, 1947, **86** et **87**, Q.
Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **25**, 325. Q.
Biermann, *Z. Astrophys.*, 1948, **26**, 43. Qc.

Al Voorhoeve, Diss. Utrecht., 1946. E.
Biermann, *Veröff. Gött.*, 1947, **86**. Q.
Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **25**, 325. Q.

SiII Biermann, *Veröff. Gött.*, 1947, **86** et **87**. Q.
Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **25**, 325. Q.
Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **26**. 43. Qc.
Bates et Damgaard, *Astrophys. J.*, 1948, **107**, 383. Q.

SiIV Rudkjøbing, *Publ. Kopenhagen Obs.*, 1947, **145**. Q,

SII, AlI Garstang, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1954. **114**, 118. Q.

K Prokofiew et Gamow, *Z. Physik*, 1927, **44**, 887. A.
Ditchburn, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1927, **117**, 486. Ac.
Lawrence et Edlefsen, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1056.
Weiler, *Ann. Physik*, 1929, **1**, 361. Aα.
Filippov, *Z. Sov. Phys.*, 1933, **5**, 1. A.
Heard, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1934, **94**, 458. Aα R.
Ornstein et Key, *Physica*, 1934, **1**, 945. E.
Held (V. D.) et Heiermann, *Physica*, 1936, **3**, 31.E.
Coenen et Kramers, *Physica*, 1936, **3**, 341. Q.
Schwarz, *Physica*, 1940, **7**, 361. Eα.
Ditchburn, Tunstead et Yates, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1943, **181**, 386. Cα.
Bates, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1946, **188**, 359. Qc.
Biermann, *Z. Astrophys.*, 1943, **22**, 157. Q.
Biermann, *Veröff. Gött.*, 1947, **86**. Q.
Biermann et Lübeck, *Z. Astrophys.*, 1948, **25**, 325. Q.

K Misra, Diss. London, 1948. Q.
Stephenson, *Proc. Phys. Soc.*, London, (A) 1951, **64**, 458. A.
Villars, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 552.
Ditchburn, Jutsum et Marr, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 1953, **219**, 89.

Ca Prokofiew, *Z. Physik*, 1928, **50**, 701. A.
Filippov et Kremenevski, *Z. Sov. Phys.*, 1932, **1**, 299. A.

Chamalaun, Diss. Utrecht, 1934. E.
Steinhauser, *Z. Physik*, 1935, **95**, 669 ; 1936, **99**, 300.
Hartree et Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1938, **164**, 167. Q.
Katz et Ornstein, *Physica*, 1939, **4**, 757. E.
Bates et Massey, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1941, **177**, 329. Q.
Schuttevaer, Bont et Broek (V. D.), *Physica*, 1943, **10**, 544. E.
Trefftz, *Z. Astrophys.*, 1951, **29**, 287. Q.
Green, Weber et Krawitz, *Astrophys. J.*, 1951, **113**, 690.

CaII Zwaan, *Naturwiss.*, 1928, **17**, 121.
Hartree et Hartree, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1938, **164**, 167. Q.
Bates et Massey, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1941, **177**, 329. Qc.
Green, *Astrophys. J.*, 1949, **109**, 289. Qc.
Green et Weber, *Astrophys. J.*, 1950, **111**, 582, 587. Q.
Green et Krawitz, *Astrophys. J.*, 1951, **113**, 690. Q.
Trefftz et Biermann, *Z. Astrophys.*, 1952, **30**, 275. Q.

Ti Frerichs, *Ann. Physik*, 1926, **81**, 807. E.
Harrison, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1928, **17**, 389 ; 1929, **19**, 109. E.
Harrison et Engwight, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1929, **18**, 287. E.
King et King, *Astrophys. J.*, 1938, **87**, 24. K.
Van Stekelenburg, *Diss. Utrecht*, 1943. E.
Van Stekelenburg et Smit, *Physica*, 1948, **14**, 189. E.

TiII King, *Astrophys. J.*, 1941, **94**, 27. K.
Van Stekelenburg, Diss. Utrecht, 1943. E.
Van Stekelenburg et Smit, *Physica*, 1948, **14**, 189. E.
Harrison, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1928, **17**, 389. E.

V Frerichs, *Ann. Physik*, 1926, **81**, 807. E.
King, *Astrophys. J.*, 1947, **105**, 376. K.

Cr Frerichs, *Z. Physik*, 1925, **31**, 305 ; *Ann. Physik*, 1926, **81**, 807. E.
Allen et Hesthal, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 926. E.
Hill et King, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 315. K.
Estabrook, *Astrophys. J.*, 1950, **113**, 684 ; 1952, **115**, 571. Kα.
Huldt et Lagerqvist, *Ark. Fys.*, 1951, **5**, 91. E.
Davis, Routly et King, Conf. Stellar Atmosph., Indiana, 1954. Sα.
Penkin, *Bull. Acad. Sc. URSS* (Phys.), 1947, **11**, 217.
Ostrovskii et Penkin, *Optika i Spectrosc.*, Moscou, 1957.

CrII Allen et Hesthal, *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 926. E.
Zagorianskaya, *Bull. Acad. Sc. URSS* (Phys.), 1949, **19**, 447.

Mn Frerichs, *Ann. Physik*, 1926, **81**, 807. E.
Seward, *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 344. E.
Huldt et Lagerqvist, *Ark. Fys.*, 1951, **5**, 91. E.
Davis, Routly et King, Conf. Stellar Atmosph., Indiana, 1954. Sα.

MnII Seward, *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 344. E.

Fe v. Milaan, *Z. Physik*, 1925, **34**, 921 ; 1926, **38**, 427. E.
Frerichs, *Ann. Physik*, 1926, **81**, 807. E.
Allen, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, 1935, **96**, 145. E.
King et King, *Astrophys. J.*, 1935, **82**, 377 ; 1938, **87**, 24. K.
King et King, *Astrophys. J.*, 1942, **95**, 78. Kα.
Carter, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 962. Ke.
Kopferman et Wessel, *Z. Physik*, 1951, **130**, 100. Sα.
Gottschalk, *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 326. Q.
Sobolev, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1943, **13** et 1949, **19**.
Mitrofanova, *Izv. Pulkovo Obs.*, 1952, **19**, nº 2. K.
Ziok, *Z. Physik*, 1947, **147**, 99 ; f. abs. $\lambda = 3\ 720$ Å.
Davis, Routly et King, Conf. Stellar Atmosph., Indiana, 1954. Sα. $\lambda = 3\ 719$ Å.

FeII Clarkson, *Phil. Mag.*, 1929, **7**, 98. E.
Mitrofanova, *Izv. Pulkovo Obs.*, 1952, **19**, nº 2. K.

Co Ornstein et Bouma, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 679. E.
Bouma, Diss. Utrecht, 1930.
King, Parnes, Davis et Olsen, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955.

Ni Ornstein et Bouma, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 679. E.
Bouma, Diss. Utrecht, 1930. E.
Van Driel, Diss. Utrecht, 1935. E.
King, *Astrophys. J.*, 1948, **108**, 87. K.
Estabrook, *Astrophys. J.*, 1951, **113**, 684. Kα.
Heid et Dieke, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, **44**, 402.

NiII Ornstein et Bouma, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 679. E.

Cu Van Lingen, *Physica*, 1936, **3**, 977. E.
Van Lingen, Diss. Utrecht, 1936. E.
King et Stockbarger, *Astrophys. J.*, 1940, **91**, 488. Kα.
Schuttevaer, Diss. Utrecht, 1942. E.
Schuttevaer, De Bont et Broek (V. D.), *Physica*, 1943, **10**, 544. E.
Bold (V. D.), *Diss. Utrecht*, 1945. E.
Davis, Routly et King, Conf. Stel. Atmosph., Indiana, 1954. Sα.

Zn Filippov, *Z. Sov. Phys.*, 1932, **1**, 189. A.
Wolfe, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 443. Q.
Billeter, *Helv. Phys. Acta*, 1934, **7**, 505. A.
Ausländer, *Helv. Phys. Acta*, 1938, **11**, 562. Aα.
King et Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 464 Q.
Bruck, *Ec. Norm. Sup. Paris, Lab. Phys.*, 1942, nº **1**.
Schuttevaer, Diss. Utrecht, 1942. E.
Schuttevaer et Smit, *Physica*, 1943, **10**, 502. E.

Rb Mohler et Boeckner, *Bur. Stand. J. Research Wash.*, 1929, **3**, 303. C.

Sr Prokofiew, *Z. Physik*, 1928, **50**, 701. A.
Kast, *Z. Physik*, 1932, **79**, 731. E.
Chamalaun, *Diss. Utrecht*, 1934. E.
Schuttevaer, *Diss. Utrecht*, 1942. E.
Schuttevaer, De Bont et Broek (V. D.), *Physica*, 1943, **10**, 544. E.
Eberhagen, *Z. Physik*, 1955, **143**, 392. E.

Cd Kuhn, *Danske Vidnsk. Selsk. Medd.*, 1926, **7**, nº 12 ; *Naturwiss.*, 1926, **14**, 48. Aα.
Ladenburg, *Z. Elektrochem.*, 1930, **36**, 631.
Zemansky, *Z. Physik*, 1931, **72**, 587. α.
Koenig et Ellet, *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 576.
Filippov, *Z. Sov. Phys.*, 1932, **1**, 289. A.
Ornstein, Hengstum (V.) et Brinkmann, *Physica*, 1938, **5**, 145. E.
King et Stockbarger, *Astrophys. J.*, 1940, **91**, 488. Kα.
Schuttevaer, De Bont et Broek (V. D.), *Physica*, 1943, **10**, 544. E.
Webb et Messenger, *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 77.
Matland, *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 436.
Van Hengstum, Diss. Utrecht, 1955 ; *Physica*, 1956, **22**, nº 2.

Cs Füchtbauer et Hofmann, *Ann. Physik*, 1914, **43**, 96. A.
Waibel, *Z. Physik*, 1929, **53**, 459. A.
Mohler et Boeckner, *Bur. Stand. J. Research Wash.*, 1929, **3**, 303. c.
Minkowski et Mühlenbruch, *Z. Physik*, 1930, **63**, 198. Aα.
Schütz, *Z. Physik*, 1930, **64**, 682. A.
Braddick et Ditchburn, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1934, **143**, 472 ; 1935, **150**, 478. Ac.
Ditchburn, Jutsum et Marr, *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **219**, 89.

Ba PROKOFIEW, *Z. Physik*, 1928, **50**, 701. A.
CHAMALAUN, Diss. Utrecht, 1934.
KRUITHOF, *Physica*, 1943, **10**, 493 ; Diss. Utrecht, 1943. E.
WESSEL, *Z. Physik*, 1949, **126**, 440 ; 1951, **130**, 100. Sα R.
BaII KRUITHOF, *Physica*, 1943, **10**, 493. E.
REINDL, Diss. Utrecht, 1946. E.
PENKIN, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1947, **17**, 1114.
Au SAMBURSKY, *Proc. Amsterdam Acad.*, 1941, **34**, 339. E.
Hg KOPFERMAN et TIETZE, *Z. Physik*, 1929, **56**, 604. Aα.
LADENBURG, *Z. Elektrochem.*, 1930, **36**, 631.
LADENBURG et WOLFSOHN, *Z. Physik*, 1930, **63**, 616, 634 ; 1930, **65**, 207 ; 1933, **83**, 234.
ZEHDEN et ZEMANSKY, *Z. Physik*, 1931, **72**, 442. A.
GARRET, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 779.
MITCHELL et MURPHY, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 53.
SCHOUTEN, Diss. Utrecht, 1941 ; *Physica*, 1943, **10**, 672. E.
DEHMLET, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1125.
GUIOCHON, BLAMONT et BROSSEL, *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 99. RM.
BARRAT, *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2785.
Pb ENGLER, *Z. Physik*, 1956, **144**, 343. α. $\lambda = 2\ 833$.
Tl KUHN, *Danske Vidnsk. Selsk. Medd.*, 1925, **7**, n° 12 ; *Naturwiss.*, 1925, **13**, 724. Aα.
PROKOFIEW et SOLOVIEW, *Z. Physik*, 1928, **48**, 276. A.
FILIPPOV et PROKOFIEW, *Z. Physik*, 1933, **85**, 647. A.
MARR, *Proc. Roy. Soc.*, London, (A), 1954, **224**, 83. Cα.

Note ajoutée à la correction des épreuves.

Il faut ajouter à la liste des tables de forces d'oscillateur quelques publications récentes :

Hélium.

HÉRON, MC WHIRTER et RHODERICK, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1956, **234**, 565.
UTSIS, USHPALIS et LEVINSON, *Optika i Spectrosc.*, 1956, **1**, 601.
TREFFTZ, SCHLUTER, DETTMAR et JURGENS, *Z. Astrophys.*, 1958, **44**, 1.

Carbone.

RICHTER, *Z. Phys.*, 1958, **151**, 114.
BOLOTIN, LEVINSON et LEVIN, *J.E.T.P.*, 1955, **29**, 449.

Oxygène.

MASTRUP et WIESE, *Z. Astrophys.*, 1958, **44**, 259.
KINGSBURY, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1846.

Titane.

OSTROVSKY, PARCHEVSKY et PENKIN, *Optika i Spectrosc.*, 1956, **1**, 801.

Fer.

BELL, DAVIS, KING et ROUTLY, *Astrophys J.*, 1958, **127**, 775, Sα.

REVUE DES LIVRES

DESTOUCHES (J.-L.), **Corpuscules et champs en théorie fonctionnelle.** (1 vol., 16 × 25 cm, VIII + 163 pages, Gauthier-Villars, Paris, 1958, 4 000 F.).

L'insuffisance d'une représentation ponctuelle d'un corpuscule, les difficultés dues au fait que l'onde prévisionnelle ψ obéit à une équation linéaire, ainsi que la situation artificielle que constitue un découpage de l'Univers décrivant imparfaitement la situation réelle, etc... ont amené à modifier les notions de base des théories quantiques actuelles.

La nouvelle conception du corpuscule, représenté par une fonction, élément d'un espace fonctionnel séparable, semble répondre à ces exigences. Elle constitue la notion fondamentale de la théorie fonctionnelle non linéaire.

Partant de quelques principes assez simples, cette théorie doit s'appuyer sur les résultats antérieurs de la mécanique ondulatoire usuelle et des théories classiques.

Après le premier chapitre, ou l'auteur présente les origines de la théorie fonctionnelle, ainsi que des principes et postulats, le plan de l'ouvrage suit l'évolution des théories quantiques, depuis la mécanique ondulatoire non relativiste des corpuscules de spin 1/2 de Pauli jusqu'à la théorie unitaire des champs d'Einstein.

Le deuxième chapitre est consacré aux corpuscules de spin 1/2 en théorie non relativiste de Pauli, que l'interprétation hydrodynamique de l'onde *u* permet de raccorder à la théorie de la double solution de Louis de Broglie.

La théorie de Dirac, prolongement naturel de la théorie non relativiste, est traitée dans le troisième chapitre. La détermination des termes non linéaires *Q*, l'un des objectifs de la théorie fonctionnelle, a franchi la première étape, celle de l'établissement d'une relation entre les quatre composantes de *Q*.

La transition de la théorie relativiste de Dirac à celle du photon de Louis de Broglie passe par le cas d'un corpuscule de spin 1/2 doué de spin isotopique avec ou sans chiralité.

Les quatre derniers chapitres sont consacrés aux corpuscules fondus ; le photon et le graviton. Les conséquences de l'étude des corpuscules de spin 1 comme le photon sont extrêmement riches : en introduisant les hypothèses de Mie, Born, Infeld, on peut déterminer quelques termes non linéaires *Q*, préparant la synthèse entre la mécanique ondulatoire du photon de Louis de Broglie et l'électromagnétisme non linéaire.

Le chapitre 7 est consacré au graviton, corpuscule provenant de la fusion de quatre particules de Dirac : sur la base des matrices de rang 256, on développe la fonction d'onde du corpuscule de spin maximum 2, les composantes représentent les grandeurs physiques associées, réparties sur six groupes d'équations dont l'un S_2 appartient au graviton, les trois autres au photon et les deux derniers au corpuscule de spin 0.

Le chapitre 8 est réservé à la théorie de la gravitation microscopique : on définit le potentiel de gravitation comme une fonction linéaire de l'onde du graviton et du terme non linéaire *Q*. Au potentiel de gravitation $g_{\mu\nu}$, on associe des grandeurs géométriques, comme la courbure, etc... Enfin, la théorie unitaire microphysique non linéaire est examinée sommairement.

La théorie fonctionnelle des corpuscules peut espérer fournir le point de départ d'une « Théorie générale des champs » unifiant les théories actuellement sans connexion de Louis de Broglie, d'Einstein, de Heisenberg et de Pauli.

PHAM XUÂN YEM.

LETTRES A LA RÉDACTION

SPECTROSCOPIE DU CIEL NOCTURNE DANS L'INFRAROUGE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER

Par Mme J. Connes et H. P. Gush (*),
Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue.

Les premiers spectres du ciel nocturne dans la région de 1,6 micron ont été obtenus par Gush et Vallance Jones avec un spectromètre à réseau [1]. La résolution était de l'ordre de 150 et permettait de mettre en évidence les bandes du radical libre OH, mais était insuffisante pour résoudre la structure rotationnelle. L'étude de ces spectres avait permis néanmoins de calculer une température rotationnelle relativement basse de l'ordre de 240 °K.

Ce travail a été repris avec une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude, à des résolutions moyennes, des sources faibles dans le proche infrarouge.

Description sommaire de la méthode. — Le flux recueilli sur l'axe d'un interféromètre à deux ondes dans lequel la différence de marche varie linéairement en fonction du temps est la transformée de Fourier du spectre de la lumière incidente. Inversement la transformée de Fourier du signal enregistré pendant que la différence de marche varie (l'interférogramme) donne le spectre cherché [2]. Pour obtenir un spectre par cette méthode il faut donc réaliser deux opérations successives :

1) enregistrer l'interférogramme ;
2) en faire la transformée de Fourier.

Pour cette dernière partie du travail, on a utilisé jusqu'à présent, des calculateurs digitaux auxquels on fournit des données équidistantes relevées sur l'interférogramme.

Dans ces conditions on remplace le calcul de l'intégrale par celui d'une somme. Une étude complète du meilleur traitement à faire subir à l'interférogramme va être publiée prochainement.

Cette méthode de spectroscopie permet d'atteindre dans l'infra-rouge où les détecteurs photo-résistants sont exigés, un spectre avec un rapport signal/bruit supérieur à celui donné par un instrument classique de même résolvance, ayant la même étendue, et pour le même temps de mesure. Ce gain est dû au fait que lors de l'enregistrement de l'interférogramme, tous les éléments du spectre impressionnent le détecteur pendant la durée totale de la mesure, alors que dans un instrument classique un élément spectral n'est reçu que pendant une petite fraction du temps d'exploration du spectre. Si M est le nombre d'éléments spectraux contenus dans le spectre, le gain de rapidité attendu pour un rapport signal/bruit donné est de l'ordre de $\sqrt{M}$ [3], [4].

La méthode a déjà permis à divers auteurs de traiter des problèmes à très basse résolution dans l'infrarouge [5], [6], [7], [8], [9].

Nous l'avons améliorée en enregistrant simultanément l'interférogramme et la sinusoïde fournie par une raie de référence illuminant l'interféromètre de Michelson dans les mêmes conditions que le spectre à étudier (*fig.* 1). Nous disposons ainsi d'une échelle des différences de marche qui permet d'éliminer les effets des défauts d'entraînement du miroir mobile.

(*) Boursier du National Research Council of Canada pour les années 1957-1959.

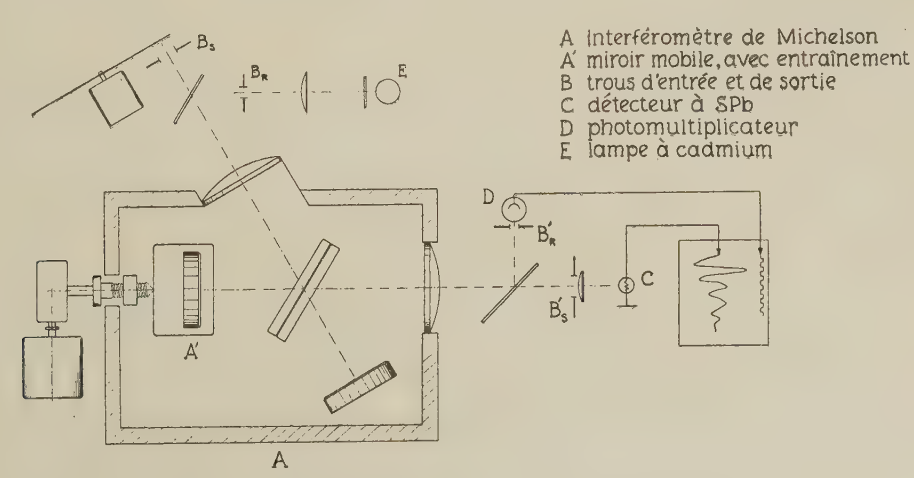


Fig. 1. — Schéma de principe de l'appareil utilisé.

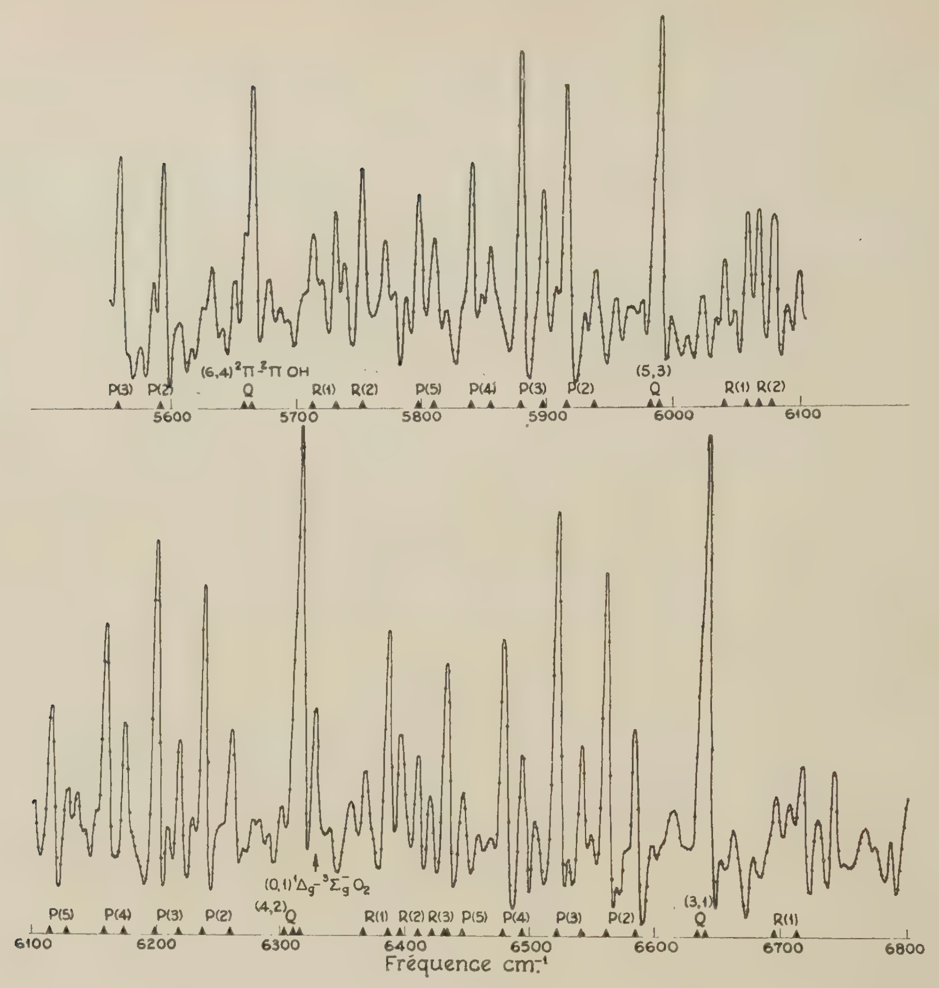


Fig. 2. — Spectre du crépuscule calculé à partir d'un interférogramme enregistré le 7 mars 1959 à 19,30 heures.

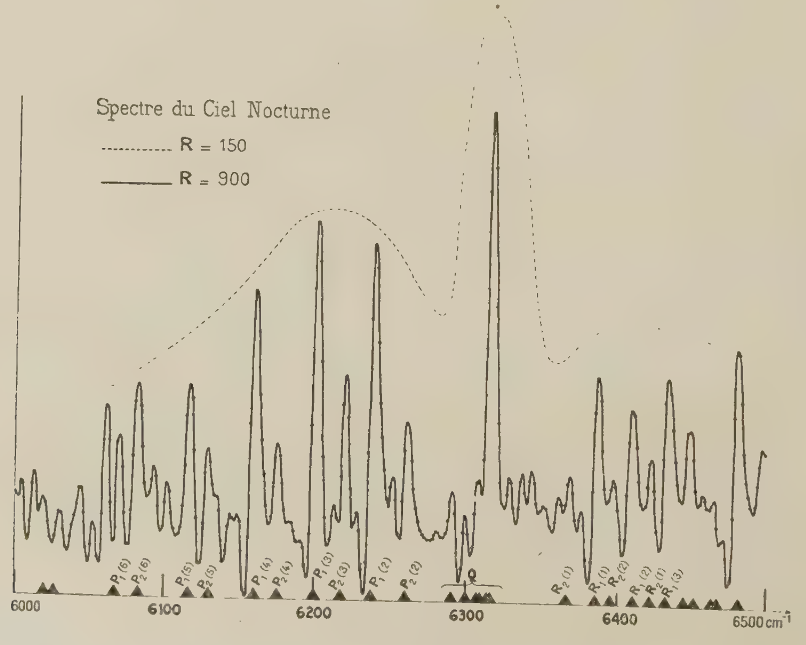


Fig. 3. — Spectre calculé à partir d'un interférogramme enregistré le 6 décembre 1958 à 22 heures.

Les transformées de Fourier ont été calculées par l'ordinateur 704 IBM.

Résultats. — La figure 2 montre le spectre du ciel nocturne vers 1,6 micron, calculé à partir d'un interférogramme enregistré le 7 mars 1959 à l'Observatoire de Haute-Provence. L'instrument visait au N.-O. à 20° au-dessus de l'horizon. L'enregistrement a commencé lorsque le soleil se trouvait à 6° au-dessous de l'horizon et a duré 40 minutes. La résolution calculée qui est de 900 est en accord avec celle effectivement obtenue.

L'analyse des fréquences et des intensités des raies montre qu'elles peuvent presque toutes être attribuées au radical libre OH. On observe les bandes de rotation-vibration (3,1), (4,2), (5,3) et (6,4) appartenant à la séquence $\Delta v = 2$. Les autres bandes de cette séquence sont très atténuées par les absorptions atmosphériques. La structure rotationnelle des branches P et R est bien résolue, ce qui permet une détermination de la température de rotation. La valeur trouvée 270 °K est en accord raisonnable avec d'autres mesures faites à partir des bandes vers 8 000 Å [10], [11], [12], [13].

La même figure montre vers 6 330 cm^1 la bande (0,1) $^1\Delta_g$ — $^3\Sigma_g$ de O_2 qui a été découverte dans le spectre du crépuscule du soir par Vallance Jones et Harrison [14]. Son intensité relative est faible : l'interféromètre ne visait pas dans la meilleure direction pour l'observation de cette bande ; de plus la durée de l'enregistrement était trop longue par rapport à la durée de vie de l'émission. Cette bande n'est pas visible dans les spectres calculés à partir des interférogrammes enregistrés plus tard dans la nuit (*fig.* 3).

Les calculs de spectres à plus haute résolution dans les régions de 1,6 micron, 1,0 à 1,3 micron et 2,0 microns sont en préparation. Une étude complète sera publiée ultérieurement.

Nous adressons nos remerciements au C. N. R. S. qui nous a accordé deux séjours en novembre 1958 et février 1959 à l'Observatoire de Haute-Provence, aux directeurs et au personnel de l'Observatoire, et au Comité Européen de Calcul Scientifique pour ses attributions d'heures de calcul à la machine IBM 704. Nous exprimons notre gratitude à M. Jacquinot pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Lettre reçue le 14 septembre 1959.

RÉFÉRENCES

[1] Gush (H.) et Vallance Jones (A.), *J. Atm. Terr. Phys.*, 1955, **7**, 285.
[2] Connes (J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 13.
[3] Jacquinot (P.), Conférence du G. A. M. S., 1953.
[4] Fellgett (P.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 3.
[5] Gebbie (H.) et Vanasse (G.), *Nature*, 1956, **178**, 432.
[6] Gebbie (H.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1194.
[7] Fellgett (P.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 237.
[8] Vanasse (G.), Strong (J.) et Loevenstein (E.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1959, **49**, 309.
[9] Vanasse (G.) et Loevenstein (E.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1959, **49**, 512.
[10] Meinel (A. B.), *Astrophys. J.*, 1950, **112**, 120.
[11] Dufay (J. et M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 426.
[12] Chamberlain (J. W.) et Oliver (N. J.), *Phys. Rev.*, 1953, **90** 1118.
[13] Dufay (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2281.
[14] Vallance Jones (A.) et Harrison (A. W.) *J. Atm. Terr. Phys.*, 1958, **13**,45.

PRODUCTION DE PAIRES AUX FAIBLES ÉNERGIES

Par M. J. Huck,
Institut de Physique Nucléaire, Lyon.

La section différentielle de création d'une paire d'électrons dans le champ d'un noyau de charge Ze est donnée par Bethe et Heitler [1] :

$$\varphi(E_+) = \frac{1}{k^3}\Big\{ -\frac{4}{3} p_+ p_- - 2E_+ E_- \frac{p_+^2 + p_-^2}{p_+ p_-}$$

$$+ E_+ \varepsilon_- \frac{p_+}{p_-^2} + E_- \varepsilon_+ \frac{p_-}{p_+^2} - \varepsilon_+ \varepsilon_-$$

$$+ M \Big[k^2 \left(\frac{E_+^2 E_-^2 - E_+ E_-}{p_+^2 p_-^2} + 1 \right)$$

$$- \frac{8}{3} E_+ E_- - \frac{k}{2} \left(\frac{E_+ E_- - p_-^2}{p_-^3} \varepsilon_- + \frac{E_+ E_- - p_+^2}{p_+^3} \varepsilon_+ \right) \Big] \Big\}$$

$$E_+ = 2 \operatorname{Log} (E_+ + p_+)$$

$$M = 2 \operatorname{Log} \frac{E_+ E_- + p_+ p_- + 1}{k} \qquad (1)$$

k, E_+, E_- énergies du photon, du positon, de l'électron, exprimées en unités mc^2,

P_+, P_- impulsions des électrons en unité mc,

$\varphi(E_+)$ section différentielle en unité $Z^2 \frac{r_0^2}{137}$.

Pour éviter l'intégration numérique de cette section, Hough [2] a proposé une formule d'approximation de la section totale :

$$\varphi = \begin{cases} 0{,}776\ \varphi_0 + 0{,}0180\ \varphi_0^2 & k > 4{,}2 \\ 0{,}785\ \varphi_0 & k < 4{,}2 \end{cases} \qquad (2)$$

$$\varphi_0 = (k - 2)\ \varphi\left(\frac{k}{2}\right).$$

Cette formule nécessite ainsi la détermination à l'aide de (1) de la section différentielle correspondant à une équipartition de l'énergie entre les deux électrons.

Nous avons cherché une expression faisant intervenir directement l'énergie du photon.

t étant la fraction d'énergie cinétique du positon, $1 - t$ celle de l'électron, on a :

$$E_+ = 1 + t(k - 2)$$

$$E_- = 1 + (1 - t)(k - 2).$$

Compte tenu de

$$E_\pm^2 = 1 + p_\pm^2$$

(1) se développe suivant

$$\varphi(E_+) = \frac{1}{k^3} \frac{16}{3} (k - 2)^2 \sqrt{t(1 - t)}$$

$$\left[1 + (k - 2) \left(-\frac{2}{15} t^2 + \frac{2}{15} t + \frac{1}{10} \right) + \ldots \right]. \qquad (3)$$

La section totale devient alors :

$$\sigma = \int_1^{k-1} \varphi(E_+)\, dE_+ = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{k-2}{k}\right)\left(1+\frac{k-2}{8}\right). \quad (4)$$

On peut remarquer :

1° pour $t = 1/2$ (équipartition de l'énergie), (3) donne :

$$\varphi\left(\frac{k}{2}\right) = \frac{8}{k^3}(k-2)^2\left[1+\frac{2}{15}(k-2)\right] \quad (5)$$

la comparaison entre (3) et (4)

$$\sigma \simeq (2\pi/8)\,(k-2)\,\varphi(k/2) = 0{,}785\ \varphi_0\,;$$

2° la limite de σ lorsque $k \to 2$

$$\sigma \to (\pi/12)\,(k-2)^3. \quad (6)$$

L'expression (4) est suffisante pour des valeurs de $k < 6$. Il est intéressant de la prolonger jusqu'à des valeurs de k pour lesquelles l'approximation relativiste est valable. On obtient :

$$\sigma = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{k-2}{k}\right)^3\left[1+\frac{k-2}{8}-\frac{(k-2)^2}{400}\right]. \quad (7)$$

Le tableau suivant donne les valeurs de la section totale à partir de (1), (2), (7).

k	3	4	6	10	20
Heitler (1)	0,085	0,32	0,89	1,94	3,75
Hough (2)	0,0876	0,3265	0,9096	1,950	3,60
(7)	0,087	0,32	0,906	1,97	3,73

Lettre reçue le 24 septembre 1959.

RÉFÉRENCES

[1] Heitler, Quantum Theory of Radiation, Oxford, Clarendon Press, 1954, 258.
[2] Hough, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 266.

DÉTERMINATION DIRECTE DES CONSTANTES OPTIQUES DU SODIUM ET DU POTASSIUM DANS L'ULTRAVIOLET

Par Mme Simone Robin et Stéphane Robin,
Faculté des Sciences de Dakar.

Plusieurs méthodes permettent de déterminer simultanément les constantes optiques n et k pour des couches métalliques à partir de la transparence, des pouvoirs réflecteurs sous divers angles d'incidence ou de la polarisation de la lumière réfléchie (voir par ex. I) mais les calculs sont généralement compliqués et supposent la validité de la théorie électromagnétique. Dans le cas particulier des métaux alcalins qui présentent une région de transparence dans l'ultraviolet, il est possible d'évaluer directement l'indice de réfraction n à partir de la position des bandes d'interférences observées par réflexion en incidence normale [2], [3] si on connaît l'épaisseur de la couche. D'autre part, une étude de la transparence de couches de diverses épaisseurs, après correction pour l'absorption du support et les pertes par réflexion permet d'évaluer directement le cœfficient d'absorption k. Ces mesures ne sont possibles que pour des couches dont l'épaisseur varie entre des limites assez rapprochées et pour des intervalles de longueurs d'onde λ relativement étroits pour lesquels les bandes d'interférences sont nettement observables. Toutefois, elles présentent l'avantage de conduire aux valeurs de n et k par des mesures indépendantes et simples ne supposant la validité d'aucune théorie compliquée ; inversement, la position des bandes d'interférences connaissant les valeurs de n peut servir à évaluer très simplement l'épaisseur de couches qui doivent être conservées (par exemple pour la réalisation de filtres) ou à contrôler la validité de méthodes de mesure de n et k permettant de couvrir des intervalles spectraux beaucoup plus larges mais moins directes.

Les mesures ont été faites pour Na et K par spectrophotométrie photographique à l'aide d'un spectrographe à réseau déjà décrit [4]. Les couches de métaux alcalins étaient formées sur un support de fluorine refroidi à la température de l'azote liquide dans une enceinte métallique où le vide restait inférieur à 5.10^{-6} mm de Hg [3]. Par déplacement de la source, il était possible de faire des mesures par transmission et par réflexion sous des angles d'incidence de 5 et 45°, le réglage de la source étant vérifié, après chaque déplacement, visuellement par un système optique auxiliaire et photoélectriquement à l'aide d'un photomultiplicateur placé devant la tache centrale donnée par le réseau dans le spectrographe. L'épaisseur e des couches était déterminée immédiatement après leur étude optique par micro-titrage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (comme il s'agit ici de couches relativement épaisses, nous avons admis que la densité du métal formant la couche était celle du métal massif). Les mesures ont été limitées aux intervalles 1 700-1 900 Å pour Na et 2 500-2 900 Å pour K. Les

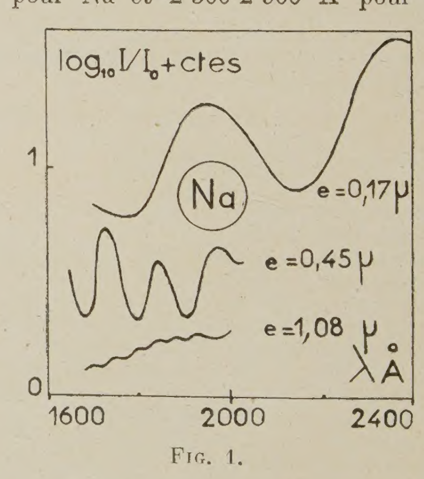


Fig. 1.

figures 1 et 2 représentent à titre d'exemple la position des bandes d'interférences observées par réflexion en incidence normale pour diverses épaisseurs (I_0 = intensité de la lumière incidente ; I = intensité de la lumière réfléchie) ; ces bandes sont naturellement

d'autant plus serrées et moins nettes que la couche est plus épaisse. On sait que, pour les maxima de lumière observés en incidence normale, $2ne = (a + \varepsilon)\lambda$ a entier et ε compris entre 0 et 0,5 dépendant de la différence des déphasages dûs aux réflexions sur

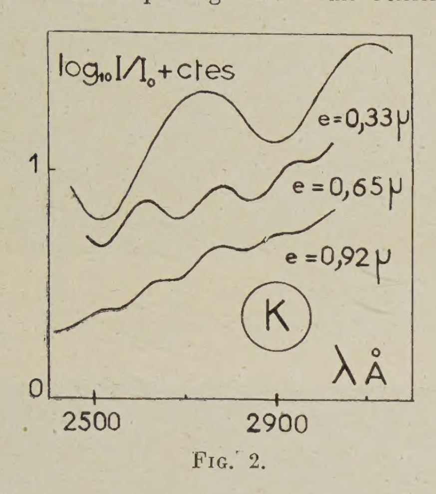


Fig. 2.

les deux faces de la couche ; lorsque les couches ne sont pas trop minces, on peut négliger ε devant a dans la limite des erreurs expérimentales. On en déduit pour les intervalles de λ et les épaisseurs de 0,3 à 1 μ utilisées les valeurs moyennes suivantes :

$$n = 2,75 \pm 0,5 \text{ pour Na}$$

$$n = 3,5 \pm 0,6 \text{ pour K.}$$

(la précision des pointés des bandes d'interférence ne permet pas d'étudier les variations de n avec λ).

Les valeurs moyennes de k déduites des mesures de transmission à la température de l'azote liquide sont $k = 0,21 \pm 0,05$ pour des couches de Na de 0,1 à 0,4 μ d'épaisseur aux environs de 1 800 Å et $k = 0,08 \pm 0,01$ pour des couches de K de 0,3 à 0,7 μ aux environs de 2 800 Å (comme on se trouve aux environs de maxima de transparence [3], les valeurs de k varient peu aux environs de ces λ).

Les valeurs ainsi trouvées diffèrent de celles qui peuvent être calculées par la théorie électromagnétique [5] à partir du pouvoir réflecteur de couches totalement opaques de plusieurs microns d'épaisseur. Pour K aux environs de 2 800 Å par exemple, les pouvoirs réflecteurs à température de l'azote liquide sont d'environ 20 % en incidence normale et 60 % sous l'incidence de 45°, ce qui correspond à $n = 0,39$ et $k = 0,17$, valeurs voisines de celles obtenues précédemment par d'autres méthodes à température ordinaire [6]. Des écarts comparables entre les valeurs trouvées pour des couches minces et épaisses de même nature ont été observées dans de nombreux cas [1], [7] et attribuées à une variation de la structure de la couche avec l'épaisseur ; une étude plus complète des couches épaisses est actuellement en cours.

Lettre reçue le 28 septembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mayer (H.), Physik dünner Schichten, Stuttgart, 1955.
[2] Wood (R. W.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 353.
[3] Robin (Mme S.) et Robin (S.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 913.
[4] Robin (Mme S.) et Robin (S.), *Rev. Opt.*, 1958, **37**, 161.
[5] Robin (Mme S.), *Rev. Opt.*, 1954, **33**, 193 et 377.
[6] Ives (H. F.) et Briggs (H. B.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1936, **26**, 238.
[7] Rouard (P.), *Rev. Opt.*, 1938, **17**, 1, 61, 89.

ÉTUDE DES IMPERFECTIONS D'UN MONOCRISTAL A L'AIDE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

Par Lucienne Taurel,
Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, Paris,

De nombreuses méthodes ont été mises au point afin de mettre en évidence la structure réelle des cristaux, en particulier les lignes de dislocation [1].

Lorsque le seul but qu'on se propose est l'étude de la structure réelle du monocristal examiné, la meilleure méthode consiste à le « décorer », c'est-à-dire à fixer les impuretés au voisinage des dislocations, et à obser-

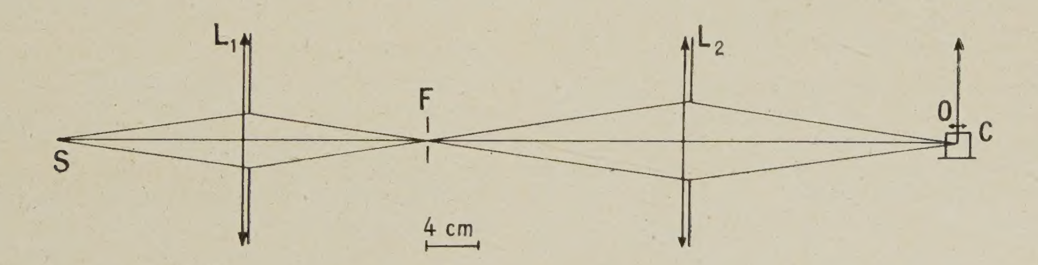


Fig. 1. — Montage utilisé pour l'observation des cristaux par ultramicroscopie.

S Lampe OSRAM HBO 500.
L_1 Condenseur $f_1 = 7$ cm.
F Fente de spectrographe.
L_2 Lentille $f_2 = 20$ cm.
C Cristal.
O Objectif du microscope.

ver une lamelle obtenue par clivage en utilisant les techniques usuelles de l'ultramicroscopie [2].

Lorsqu'il s'agit de tester la qualité d'un monocristal en vue de son utilisation ultérieure, la méthode généralement employée consiste à former des figures de corrosion. Il est en effet bien établi que les points d'émergence des lignes de dislocation à la surface du cristal sont des points d'attaque privilégiés. Une étude de cette méthode a été faite récemment par Moran [3] ; ce procédé nécessite la recherche de liquides adaptés à la nature du cristal étudié et, de toutes façons ne fournit des renseignements que sur la surface du cristal.

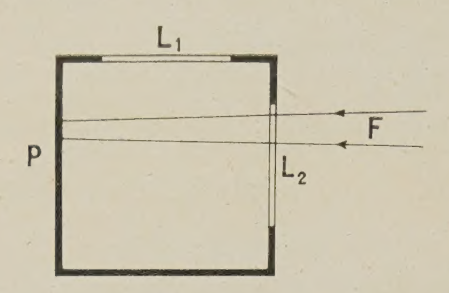


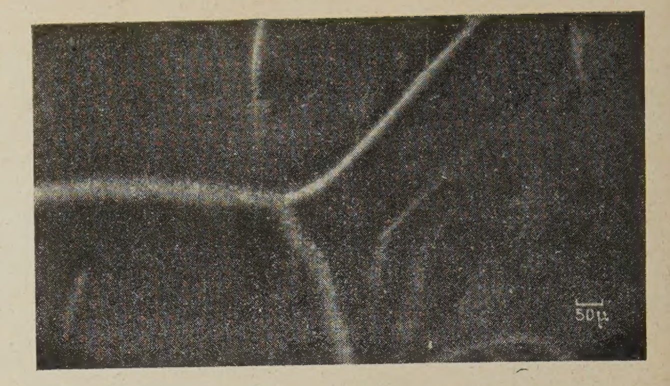
Fig. 2. — Préparation du cristal pour l'observation par ultramicroscopie.
L_1, L_2 Lamelles couvre-objet collées au baume de Canada.
P Couche de peinture noire mate.
F Faisceau lumineux incident.

Nous utilisons depuis plusieurs années une méthode plus simple, extrêmement pratique lorsque le cristal contient déjà des impuretés qui, au cours de la croissance se sont bloquées sur ses défauts de réseau, en particulier sur les joints de grain. Ce cas est en effet beaucoup plus fréquent qu'on le pense généralement.

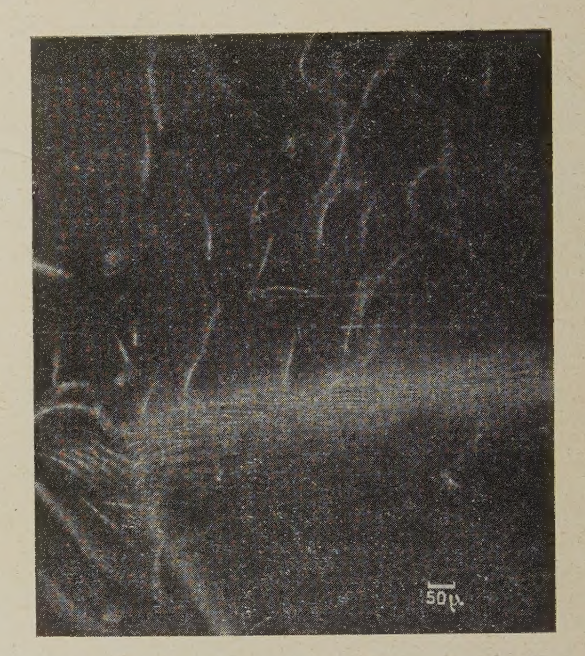
Cette méthode consiste à éclairer le cristal à l'aide d'un faisceau lumineux de faible épaisseur ; on observe le faisceau diffusé à 90° par les imperfections du cristal à l'aide d'un microscope. Les détails du montage sont indiqués (*fig.* 1), et le mode de préparation du cristal (indispensable pour l'élimination de la lumière parasite) (*fig.* 2). Ce dispositif a l'avantage de permettre l'exploration du cristal et l'observation d'un plan qui n'a pas été perturbé ni par le polissage ni par le clivage.

A titre d'exemple nous indiquons des résultats obtenus avec un monocristal d'iodure de potassium synthétique.

Les clichés A et B montrent ce que l'on observe par ultramicroscopie d'un plan (100). Le cliché A montre l'intersection de trois joints de grains. Le cliché B montre l'existence de joints de flexion consistant en lignes de dislocation parallèles.



Cliché A. — Jonction de trois joints de grains dans un cristal d'iodure de potassium.



Cliché B. — Joints de flexion dans un cristal d'iodure de potassium.

Lettre reçue le 9 octobre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Weill (A. R.), Mise au point bibliographique. *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 712.
[2] Amelinckx, *Phil. Mag.*, 1956, Ser. 8, **1**, 269.
[3] Moran (P. R.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 1768.

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 4e trim. 1959. — Imp Taffin-Lefort à Lille (France).